

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KÖTÜ KOKULARI ABSORBE EDEBİLEN BİR
TEKSTİL ÜRÜNÜ TASARIMI

Ahu Didem AYYILDIZ

Aralık, 2012
İZMİR

KÖTÜ KOKULARI ABSORBE EDEBİLEN BİR TEKSTİL ÜRÜNÜ TASARIMI

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Tekstil Mühendisliği Bölümü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

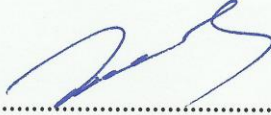
Ahu Didem AYYILDIZ

Aralık, 2012

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

AHU DİDEM AYYILDIZ, tarafından PROF. DR. A. MERİH SARIİŞİK yönetiminde hazırlanan “KÖTÜ KOKULARI ABSORBE EDEBİLEN BİR TEKSTİL ÜRÜNÜ TASARIMI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. A. Merih SARIİŞİK

Danışman



Prof. Dr. E. Peran Akçokcu
Jüri Üyesi Kumbasar



Yrd. Doç. Dr. Bengi KUTLU
Jüri Üyesi



Prof. Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Tezimin konusunun belirlenmesinde, çalışmamın her aşamasında bilgi ve desteğini esirgemeyen maddi manevi her konuda yardımcı olan danışmanım Sayın Prof. Dr. Merih SARIŞIK’a teşekkürlerimi borç bilir şükranlarımı sunarım. Çalışmam boyunca bilgi ve yardımlarıyla bana yol göstererek rehberlik eden Sayın Dr. Gökhan ERKAN’a teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi çalışmalarım sırasında desteği ve güveni ile her zaman yanımda olan eşim Metin AYYILDIZ’a sonsuz teşekkür ederim. Maddi manevi desteklerini ve sevgilerini tüm hayatım boyunca esirgemeyen Aileme sonsuz teşekkür ederim. Çalışmam sırasında destekleriyle yanımda olana arkadaşlarıma teşekkür ederken Sayın Gizem Ceylan TÜRKOĞLU’na ayrıca teşekkür etmek isterim.

Ahu Didem AYYILDIZ

Aralık 2012, İzmir

KÖTÜ KOKULARI ABSORBE EDEBİLEN BİR TEKSTİL ÜRÜNÜ TASARIMI

ÖZ

Siklodekstrinler özel kimyasal molekülleri sayesinde farklı moleküllerle inklüzyon kompleksi oluşturma yeteneğine sahip moleküllerdir. Inklüzyon kompleksi oluşturduktan sonra moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri değişebilmektedir. Bu özellik, siklodekstrinlerin farklı alanlarda kullanılmasını sağlamaktadır.

Tez çalışması kapsamında β -siklodekstrinlerin farklı moleküllerle inklüzyon kompleksi oluşturma özelliğinden yararlanılarak kötü kokuları absorbe edebilme özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda β -siklodekstrin aplice edilen pamuklu kumaş, sonrasında anilin ve siklohegzilamin gibi oda sıcaklığında buharlaşabilen ve kötü kokuya sahip olan iki maddenin buharına maruz bırakılarak bu maddeleri absorbe edip etmedikleri incelenmiştir. Seçilen madde buharlarının β -siklodekstrin ile oluşturdıkları inklüzyon kompleks yapıları çeşitli karakterizasyon çalışmaları ile değerlendirilmiştir. Anilin ve siklohegzilaminin pamuklu kumaşa bağlı β -siklodekstrin ile oluşturduğu inklüzyon kompleksinin kalitatif analiz çalışmaları kapsamında Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Termogravimetrik Analiz (TGA), Uçuş Zamanlı-İkincil İyon Kütle Spektrometresi (ToF-SIMS), Gaz kromatografisi (GC-MS) tekniklerinden yararlanılmıştır.

Anahtar sözcükler : Siklodekstrin, kötü koku, anilin, siklohegzilamin, TGA, DSC.

CAPTURE OF UNPLEASANT ODOUR BY COTTON BETA-CYCLODEXTRIN APPLIED COTTON FABRIC

ABSTRACT

Cyclodextrins are special substances those can generate inclusion complex with a wide range of molecules by help of their special and unique chemical and physical properties of the host molecules are changing. Thanks to this property, cyclodextrins get into a broad range of use in many areas. The scope of this article is designing a textile substance which can adsorb undesirable odours by help of cyclodextrins complex generation capability with sources of these odours.

Within this context β -cyclodextrin applied fixed. 100% cotton fabrics have been treated to aniline and cyclohexylamine those are having unpleasant odour with vaporization property at room temperature. The structures of inclusion complex formation between β -cyclodextrin and aniline, cyclohexylamine vapours has been evaluated by help of various characterization analysis methods. In order to quantitatively analysing of inclusion complexes between β -cyclodextrin those bound on cotton fibers and aniline or cyclohexylamine FTIR, DSC, TGA, ToF-SIMS and GC-MS characterization analysis methods has been performed.

Keywords: Cyclodextrin, unpleasant odour, aniline, cyclohexylamine, TGA, DSC

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v
BÖLÜM BİR – GİRİŞ	1
1.1 Koku Duygusunun Tanımı.....	1
1.2 Kötü Koku.....	2
1.2.1 Kötü Kokunun Etkileri.....	4
1.2.2 Koku Hapsetme ve Koku Kirliliği Giderim Yöntemi	5
1.2.3 Koku Ölçüm Yöntemleri	6
1.2.3.1 Duyusal Ölçüm Yöntemleri	6
1.2.3.2 Eşik Olfaktometresi.....	8
1.2.3.3 Analitik Ölçümler.....	9
1.2.3.4 Elektronik Burun.....	11
1.3 Moleküler Kapsülleme	13
1.3.1 Siklodekstrinler	14
1.3.1.1 Siklodekstrinlerin Fiziksel Özellikleri	15
1.3.1.1.1 Suda Çözünürlük.....	19
1.3.1.1.2 Diğer Çözücüler İçindeki Çözünürlük	22
1.3.1.1.3 Termal Stabilite.....	23
1.3.1.1.4 Nem Çekicilik	23
1.3.1.2 Siklodekstrinlerin Kimyasal Özellikleri.....	23
1.3.1.2.1 Asitlere Karşı Dayanım Özellikleri.....	23
1.3.1.2.2 Bazlara Karşı Dayanım Özellikleri	23
1.3.1.2.3 Oksitleyici Maddelere Karşı Dayanım Özellikleri.....	23

1.3.1.2.4 Siklodekstrinlerin Toksikolojik ve Çevresel Özellikleri	24
1.3.2 İnküzyon Kompleksi	25
1.3.2.1 İnküzyon Kompleksi Oluşumunu Etkileyen Faktörler	28
1.3.2.1.1 Çözelti Dinamiği	28
1.3.2.1.2 Sıcaklık Etkisi	28
1.3.2.1.3 Çözücülerin Kullanımı	28
1.3.2.1.4 Suyun Etkisi	29
1.3.3 Siklodekstrinin İnküzyon Kompleksleri	29
1.3.3.1 Siklodekstrinlerin İnküzyon Kompleksi Oluşturması İçin	
Gerekli Şartlar	29
1.3.3.1.1 Geometrik Uyum ve Molar Oran	29
1.3.3.1.2 Polarite ve Yük	30
1.3.3.1.3 Ortam	31
1.3.3.2 Ev Sahibi ve Misafir Molekölü Etkileşiminin Enerji Mekanizması	31
1.3.3.3 Oluşma- Ayrışma Dengesi, Stabilitate Sabitinin Hesaplanması ve	
Faz Çözünürlük Grafikleri	32
1.3.3.4 İnküzyon Kompleksleri Hazırlama Yöntemleri.....	35
1.3.3.4.1 Yoğurma Yöntemi.....	35
1.3.3.4.2 Çözelti İçerisinde Siklodekstrin Komplekslerinin Hazırlanması	35
1.3.3.4.3 Birlikte Çöktürme Yöntemi.....	35
1.3.3.4.4 Katı Fazda Kompleks Oluşturma	36
1.3.3.4.5 Püskürterek ve Dondurarak Kurutma Yöntemi.....	36
1.3.3.4.6 Nötralizasyon Yöntemi	36
1.3.3.5 İnküzyon Komplekslerinin Analizi.....	37
1.3.3.5.1 X-ışını Kırınımı Yöntemi.....	37
1.3.3.5.2 Termal Analiz Yöntemleri (TGA, DSC).....	37
1.3.3.5.3 Nükleer Magnetik Rezonans (NMR)	40
1.3.3.5.4 Kromatografik Yöntemler	40
1.3.3.5.5 Spektrofotometrik Yöntemler	41
1.3.3.5.6 Yüzey Analiz Tekniği (Time-of-Flight Secondary Ion Mass	
Spectrometry (ToF-SIMS))	42
1.3.3.6 β -Siklodekstrinlerin Tekstil Yüzeyine Uygulanması	44

1.3.3.6.1	Tekstil Yüzeyinin Modifiye Edilmesi ile Aplikasyon	45
1.3.3.6.2	Siklodekstrinin Modifiye Edilmesi ile Aplikasyon	45
1.3.3.6.3	Siklodekstrinin Bir Çapraz Bağlayıcı ya da Köprü Grubu Kullanarak Tekstil Yüzeyine Bağlanması.....	46
1.3.4	Siklodekstrinlerin Tekstilde Kullanım Alanları	47
1.3.5	Siklodekstrin ile İlgili Önceki Çalışmalar	51
BÖLÜM İKİ - MATERYAL VE METOD		57
2.1	Materyal	57
2.1.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	57
2.1.2	Cihazlar	57
2.1.3	Kumaş	58
2.1.4	Etken Maddeler	58
2.1.4.1	Anilin	58
2.1.4.2	Siklohegzilamin	60
2.2	Metod	62
2.2.1	Ürünlerin Hazırlanmasında Kullanılan Yöntemler	62
2.2.1.1	β -CD' nin Kumaşa Aktarımını	63
2.2.1.2	İnklüzyon Kompleksi Oluşturulması	63
2.2.1.3	Kumaşların Yıkınması.....	64
2.2.2	Ürünlerin Değerlendirmesinde Kullanılan Yöntemler	64
2.2.2.1	Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	64
2.2.2.2	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	64
2.2.2.3	Termogravimetrik Analiz (TGA)	65
2.2.2.4	Uçuş Zamanlı-İkincil İyon Kütle Spektrometresi (ToF-SIMS) ile kumaş üzerindeki β -CD varlığının tespiti	65
2.2.2.5	Gaz kromatografisi- Kütle Spektroskopisi (GS-MS) ile Koku Analizi	65
2.2.2.6	UV Spektrumu ile β -CD Miktarının Ölçümü	66

BÖLÜM ÜÇ- ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA..... 67

3.1 Yapılan Analiz Çalışmaları	67
3.1.1 Uçuş Zamanlı-İkincil İyon Kütle Spektrometresi (ToF-SIMS)	67
3.1.2 UV Spektrumu ile β -CD Miktarının Ölçümü	68
3.1.3 Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi (GC-MS)	71
3.1.4 Termogravimetrik Analiz (TGA).....	75
3.1.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	81
3.1.6 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	82

BÖLÜM DÖRT- SONUÇLAR 94

KAYNAKLAR 96

EKLER.....96

EK 1- ŞEKİLLER DİZİNİ.....	109
----------------------------	-----

EK 2- TABLOLAR DİZİNİ	112
-----------------------------	-----

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Koku geçmişten günümüze kadar insanlar üzerinde olumlu ya da olumsuz duygular uyandırabilmektedir. İnsanın satın alma gücünü etkileyebilmekte, ortamdaki kötü enerjiyi temizleyebilmekte, birçok hastalığı önleyici özelliğe sahip olabilmektedir. İnsan beyninin en süratli ulaşım yolu burun kanalıyla algılamış olduğu kokulardır. Pek çoğumuz duyduğumuz çöp kokusu sonucu midemizin bulandığını hissederiz. Bunun sebebi koku yoluyla beyine ulaşan sinirlerin tepkisidir. Duyduğumuz güzel bir koku sonucu sebebini çözemediğimiz bir heyecan duygusu içinde olabiliriz. Sonuçta zihinde kalan kokunun kendisi değil, yarattığı duygudur. Güzel kokuları ortamda algılamak isterken kötü kokuları gizleyebilmek için çeşitli metodlar geliştirilmektedir. Bu şekilde oluşturulan katma değeri yüksek yenilikçi tekstil ürünlerine ilgi hızla artmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında β -siklodekstrin aplike edilmiş kumaşın ortamda bulunan kötü kokuyu yapısında bulunan boşluklar içine hapsederek ortamdan alması ve kokuya neden olan maddeleri yapısında hapsedmesi amaçlanmıştır. Bu yapının oluşmasını sağlayacak olan siklodekstrinler kendilerine özgü moleküler yapıları sayesinde uygun maddelerle kompleks oluşturabilmektedir. Bu özellikleri sayesinde çeşitli endüstriyel alanlarda değişik amaçlar için kullanılmaktadır. Tekstilde özellikle son yıllarda, bitim işlemlerinde siklodekstrin kullanımı endüstriyel boyuta ulaşmıştır. Siklodekstrinlerin kullanımı ile kötü kokuların uzaklaştırılması ve tekstillere güzel koku aplikasyonunun yanında çeşitli fonksiyonel özellikler de kazandırılmaktadır.

1.1 Koku Duygusunun Tanımı

Koku alma duygusu, insan burnunda bulunan epitel doku içine yerleşmiş ve sayıları 10–25 milyon olan özel olfaktori hücrelerinin uyarılması ile başlar. Bu hücreler burun boşluğunun üst kısmında ‘regio olfactory’ denilen alanda bulunan ve her iki yanda 2.5 cm^2 yüzeye sahip olan oyukta birikmiş bir doku oluşturur. Olfaktori hücrelerinin burnun derin kısımlarında bulunmasından dolayı, burundan içeri çekilen hava genelde doğrudan ‘olfaktori’ alanı ile temas etmez.

Hava önce burun içinde ‘superior turbinate’ bölgesine kadar ilerler. Buruna çekilen havanın hızıyla orantılı olarak bir türbülans kazanır ve daha sonra olfaktori alanına ulaşır. Türbülansı arttırmak ve kokuyu daha iyi algılayabilmek için hava buruna sık sık veya daha hızlı çekilebilir. Böylece içeri çekilen havanın burundan geçiş hızı 4–5 kez arttırılmış olur. Dolayısı ile kokulu hava olfaktori bölgesine daha kolay ulaşmış olur ve koku daha iyi algılanır. Koku hücrelerinin uyarılabilmesi için koku moleküllerinin koku hücrelerinin dış yüzeyini kaplayan mukoz doku ile temas etmesi gerekir. Dokunun yüzeyini genişletebilmek ve teması arttırabilmek için mukoz tabaka yüzeyi çok sayıda mikro ölçekli tüyler ile kaplıdır. Olfaktori hücrelerini uyaran koku moleküllerinin sayısı, içeri çekilen havadaki koku konsantrasyonuna bağlıdır. Koku konsantrasyonu koku hücrelerinin uyarılma şiddetini kontrol eder.

‘Koku alma’ duyusunun gerçekleşebilmesi için burundan hava geçişinin engellenmemesi gerekir, böylece kokulu madde moleküllerinin koku alma dokusuna erişmesi sağlanır. Kokulu madde moleküllerinin yeterince buharlaşabilir (uçucu) ve mukoz dokuyu aşarak koku hücrelerine ulaşabilmesi için de suda çözünür olması şarttır. Ayrıca, kokulu madde moleküllerinin olfaktori hücrelerinin lipid içeren zarlarından geçebilmeleri için de belli ölçüde yağda çözünür özelliğinin olması gereklidir. Günümüzde kabul gören bilgilere göre koku duyumu, kokulu madde molekülleri ve olfaktori hücreleri arasındaki bir biyokimyasal etkileşimdir. Kokulu madde molekülleri, kendilerine uygun reseptörlerin üzerine adsorbe edilerek onları uyarır ve kokunun algılanmasını sağlar (Pearce, 1997).

1.2 Kötü Koku

Yaşadığımız çevreyi meydana getiren toprak, hava ve su birbirlerine ayrılmaz bir şekilde bağlıdır ve birbirleriyle sürekli etkileşim halindedir. Evrenin bir parçasının herhangi bir sebeple bozulması diğer parçalarını da aynı şekilde etkileyecektir.

Çevre kirliliği sadece hava, su ve toprak ortamlarının kirlenmesi olarak görülmemelidir. Hava, su ve toprak kirliliği oluşan yerlerde aynı zamanda koku problemi de oluşabilmektedir.

Koku kirliliğine neden olan kaynaklar çok çeşitlidir. Endüstri kuruluşları, çöp depo sahaları, kirlilik gidermek amaçlı yapılmış arıtma tesisleri, sigara dumanı, araçlar, vb. gibi önemli koku kirliliği kaynaklarıdır. Yoğun, istenmeyen ve çirkin kokular ortamda çoğaldıkça insanlar üzerindeki olumsuz etkileri de artmaktadır. Buna bağlı olarak şikâyetler de artmakta ve koku probleminin çözümüne yönelik çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Hava kirlenmesi sorunu birçok gaz kirletici aynı zamanda koku sorunu anlamına gelir. Hava kirleticileri inorganik, organik veya aromatik olmalarına bağlı olarak kendilerine has kokulara sahiptir. Bunlardan bazıları düşük konsantrasyonlarda sağlık açısından zararlı olmadıkları halde tiksindirici özelliğe sahiptir. Aminler ve hidrojen sülfür buna örnek gösterilebilir. Buna karşılık bazıları da çok küçük konsantrasyonlarda bile toksik etkiye sahip olup, hissedilemeyebilir (Filibeli, 2000).

Tiksindirici özellikteki birçok gaz, çoğunlukla kişilerin koku alma yeteneğine bağlı olarak ölçülmektedir. Bazı gazlar için analiz metotları geliştirilmiştir. Kişiler ölçüm için kullanılarak, seyreltme işlemi deneklere koklatılmaktadır. Ancak bu yöntemde dikkatli olunması gereken husus insanların belli bir süre sonra kokuya karşı duyarsız kalmalarıdır. Analiz metotlarında ise gazlar ya absorblama çözeltilerine alınarak veya doğrudan doğruya gaz halinde alınarak analitik cihazlarda standartlara karşı analiz edilmektedir (Filibeli, 2000).

Kötü kokuyu gidermek için fiziksel, kimyasal veya biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemlerde seyrelme ve maskeleye gibi işlemler yapılırken, kimyasal olarak adsorpsiyon, absorpsiyon ve oksidasyon yöntemlerinden yararlanılmaktadır. Adsorpsiyon ve absorpsiyon yöntemlerinde sorbentin ve gazın kimyasal yapısı çok önemlidir. Bu maddelerin daha çok rejenere edilebilir özellikte olması tercih edilmektedir. Bazı mikroorganizmalarda bir ortamda yetiştirilerek

bunların gazların geçtiği ortamda bulundurulması biyo-kimyasal olarak arıtım yapabilmektedir (Ravoni, 1975).

1.2.1 Kötü Kokunun Etkileri

Koku uzun mesafeler boyunca insanlara etki eder. Yoğun, istenmeyen ve çirkin kokular sık sık veya devamlılık sağladığında kişinin hayatını olumsuz yönde etkileyebilir.

Kokunun olumsuz etkilerini arttıran başlıca faktörler:

- Kokunun kötü olması,
- Kokuya maruz kalma süresi,
- Kokunun oluşum sıklığı.

Kokular bazen insanların hissedebileceği minimum seviyenin altında bile kalsa kokulu maddeler sağlık yönünden etkili olabilir. Etkiler; kalıcı veya geçici zehirlilik etkisi, sağlık etkisi, rahatsızlık, ekonomik etkiler olarak sınıflandırılabilir. Kötü koku sağlığa direkt olarak etki etmeyebilir. Kokunun toksik uyarıcıları solunum yolu rahatsızlıklarına sebep olabilir.

Havanın taşıdığı karbon parçacıkları, ozon, karbon monoksit, kükürt dioksit, doymamış hidrokarbonlar, aldehytler, kanserojen maddeler gibi kirleticiler, insanların solunum yollarını etkileyerek normal mekanizmasını bozar; bronşlarda iltihaplara ve daralmalara sebep olur, bu değişmeler sonunda da, kronik bronşit ve amfizem gibi rahatsızlıklar meydana gelir. Ayrıca kirli hava aşırı nefes darlığına, sıkıntılara yol açar (Kalkan, 2001). Kirli hava, insanlarda solunum yolu hastalıklarının artmasına sebep olmaktadır. Örneğin; kurşunun kan hücrelerinin gelişmesini ve olgunlaşmasını engellediği, kanda ve idrarda birikerek sağlığı olumsuz yönde etkilediği, karbon monoksit (CO)'in ise, kandaki hemoglobin ile birleşerek oksijen taşınmasını aksattığı bilinmektedir. Bununla birlikte kükürt dioksitin (SO₂, üst solunum yollarında keskin, boğucu ve tahriş edici etkileri vardır. Özellikle duman akciğerden alveollere kadar

girerek olumsuz etki yapmaktadır. Ayrıca kükürt dioksit ve ozon bitkiler için zararlı olup; özellikle ozon, ürün kayıplarına sebep olmakta ve ormanlara zarar vermektedir.

Amonyak, gözler ve mukozalar ile solunum yolları üzerinde tahriş edici, yakıcı bir etki gösterir. Kornea üzerinde körlüğe kadar götüren lezyonlar meydana getirir. Bronşit, akciğer ödemi görülür.

Hidrojen sülfür ile kirlenmiş hava solunduğu zaman hidrojen sülfür kırmızı kan pigmentini değiştirir. Kan rengini kahverenginden zeytin rengine dönüştürür. Oksijen taşınmasını engeller, kişi derhal boğulur (Kara, 2007). Hidrojen sülfür geniş aralıkta zehirlenme etkisine sahiptir. Özellikle sinir sistemi üzerinde çok etkilidir.

1.2.2 Koku Hapsetme ve Koku Kirliliği Giderim Yöntemleri

Tüketicinin seçiminde koku önemli bir etkidir. Bu nedenle giysi üreticileri, karlarını ve pazardaki paylarını arttırmak için tekstillerin içerisine çeşitli kokular ilave etmektedirler. Bu nedenle kokuları hapsetmek için 1999'lü yıllarda tekstil endüstrisine giren mikrokapsüller, günümüzde; kalıcı hoş koku veren uçucu yağlar, boyarmaddeler, antimikrobiyal maddeler, haşere kovucular, vitaminler, hormonlar, faz değiştiren malzemeler gibi birçok etken maddenin tekstil yüzeyine aktarılmasında kullanılmaktadır. Kumaşa doğrudan emdirilen uçucu yağ ilavesi kısa ömürlü olduğundan, kapsüllenmiş formu ilave edildiğinde kokunun kalıcılığı arttırılmış olmaktadır (Hong, 1999).

Güzel koku insanoğlunun benimsediği önemli olgudur. Bu gereksinimini her alanda ürettiği, geliştirdiği ürünlere belli oranlarda taşıdığı görülmektedir. Eski mısır mabetlerinde yakılan tütsülerle, çeşitli uygarlıkların saraylarında ve tapınaklarında kullandığı baharat ve çiçeklerin özütleriyle başlayan bu serüven çok büyük ekonomik boyutlara ulaşmıştır (Birimoğlu, 2005).

Kokuların insan üzerindeki etkisi tarihin en eski dönemlerinden beri bilinmektedir. Koku tüketicinin satın alma içgüdüsünü doğrudan etkilemektedir.

Kötü kokuları yani koku kirliliğini ortadan kaldırmak için çeşitli yöntemlere başvurulmaktadır.

Bunlar;

- Kaynakta önleme,
- Arıtma,
- Seyreltme,
- Etkinliğini azaltma/Maskeleye (Koku Kontrol Yönetmeliği Taslağı, 2004).

1.2.3 Koku Ölçüm Yöntemleri

Koku ölçümünde başlıca iki sistem kullanılmaktadır. Bunlar duyuşal ölçüm sistemleri ve analitik ölçüm sistemleridir. Duyusal ölçüm sistemleri insan burnunu, analitik ölçüm sistemleri ise GC, GC/MS, elektronik burun gibi analitik ölçüm cihazlarını kullanır.

1.2.3.1 Duyusal Ölçüm Yöntemi

Duyusal ölçümlerde insan burnu kullanılır. Bu tür ölçümler insanın koku konusundaki kabiliyet ve tecrübelerine bağılıdır. Kokunun karakteristikleri dışında ölçüme katılan insanların koku duygularının birbirinden farklı olması, test esnasında kokunun sunulmasındaki farklılıklar ve test ortamının özellikleri bu yöntemin zayıf yönlerini oluşturmakta ve özel düzenlemelerle minimize edilmeye çalışılmaktadır (Alp, 2002).

Duyusal ölçüm teknikleri de kendi aralarında iki gruba ayrılırlar:

1. İnsan burnu dışında herhangi başka bir ekipman kullanılmadan yapılan subjektif ölçümler
2. İnsan burnu ile birlikte bazı seyreltme cihazlarının birlikte kullanılması ile yapılan objektif ölçümler.

Subjektif duyuşal ölçümlerin hızlı, düşük maliyetli ve herhangi bir ekipman gerektirmemesi avantajlı yanlarını oluştursa da, bu yöntemle elde edilen sonuçların

kullanılmasında çok dikkatli olunması gerekmektedir. Yoğunluk ölçümlerinde 3–10 arasında kademelendirilmiş skalalar kullanılmaktadır, en çok kullanılan 5 kademeli skalada;

0 koku alınamıyor

1 ara sıra alınabiliyor

2 hafifçe alınabiliyor

3 belirgin bir şekilde alınabiliyor

4 kuvvetli

5 çok kuvvetli

kademeleri bulunmaktadır. Buradaki kademeler sadece sıra anlamındadır. Değerler arasındaki fark eşit değildir. Mesela 4 kademesindeki koku yoğunluğu 2 kademesindekinin iki katı değildir. Bu yöntem kolaylığı yanında kokunun farkına varılmasına imkân vermesi bakımından yararlıdır.

Objektif duyuşal koku ölçüm yöntemleri de kendi aralarında koku numunesinin hava ile seyreltilmesine imkân veren bir cihazla birlikte kullanımını esas alır ve genellikle olfaktometre olarak adlandırılır. Seyreltme esaslı bu yöntem iki şekilde uygulanır. Bunlar eşik olfaktometresi ve eşik üstü olfaktometresi olarak adlandırılırlar.

Eşik olfaktometresi kokunun ancak hissedilebilecek seviyelere kadar seyreltilmesine dayalı olarak yürütülen bir ölçüm tekniğidir ve konsantrasyon olarak seyreltme sayısı değerini kullanır. Eşik üstü olfaktometresi ise numune kokunun referans bir koku ile karşılaştırılmasına dayanır ve her ikisinin de aynı yoğunluk duygusunu verene kadar seyreltilmesine ve sonucun referans gaz veya koku konsantrasyonuna eş değer olarak ifadesini esas alır.

1.2.3.2 Eşik Olfaktometresi

Koku ölçümünde günümüzde en yaygın uygulanan metot ‘olfaktometri’ metodudur. Bu metoda koku eşiği veya kokuların koku eşiği üzerindeki konsantrasyonlarını tayin etmek için kokunun duyu organı üzerinde yaratacağı etkileri kademeli olarak yaratacak cihazlar kullanılır. Eşik konsantrasyonu üzerindeki konsantrasyonlardaki bir kokulu gaz örneği, nötr hava ile seyreltilir. Böylece orijinal numuneden daha düşük konsantrasyonlarda gaz numuneleri elde edilmiş olur. Bu gaz numuneleri eş zamanlı olarak koklama tüpleri veya burun maskeleri yardımı ile panelistlerin burunlarına verilir.

İstatistiksel olarak koku ölçümü mümkün olduğu kadar fazla sayıda panelist ve mümkün olduğu kadar sık tekrar yapılarak yapılmalıdır. Zaman ve maliyet açısından bu oldukça pahalı olan bir yaklaşımdır. Bu nedenle problemin çözümü için bir ortak payda bulunmalı ve panelin büyüklüğü yapılacak işe göre seçilmelidir. Temel ölçümler için gerekli panelist sayısı, örneğin, 8–15 kişidir. Kural olarak, karşılaştırmalı ölçümler yapıldığında daha küçük bir panel (örneğin 4 kişilik) yeterli olabilir. Bir tesiste koku emisyonu için önlemler alındığında bu önlemin koku uzaklaştırma veriminin tayini için yapılan koku ölçümleri bir karşılaştırmalı ölçümdür.

Koku ölçümleri bir panel lideri tarafından idare edilir. Olfaktometrik ölçümlerin yapıldığı ortam mümkün olduğu kadar kokusuz ve nötr olmalıdır. Bu koşul daha önce panelistlere bazı sorular sorularak test edilir. Bundan başka panelistler, bazı kokulu maddelerin sağlık açısından zararlı olabileceği yönünde uyarılmalıdır.

Ölçümlerde birbiri ardından gelen konsantrasyonlar dizisinde, iki komşu konsantrasyondan biri diğerinin en az 2 katı olacak şekilde ayarlanır. Göz önüne alınan ölçüm aralığında en az beş konsantrasyon bulunmalıdır. Bu beş konsantrasyon, eşik konsantrasyonu olarak tahmin edilen değerin etrafında simetrik olarak dağılmalıdır.

Ölçüm sonuçlarının sunulması, kokulu numunenin azalan veya artan seyreltme oranlarına göre yapılır veya sıra takip edilmeyebilir. Panel yöntemi ile koku ölçümlerinde farklı limitler uygulanmaktadır. ‘Limitler Yöntemi’nde paneliste artan konsantrasyonlarda koku numuneleri sunulur. Başlangıç konsantrasyonu koku eşik konsantrasyonu altında olmalıdır. Panelistlerden arka arkaya iki pozitif cevap alındığında test sona erer. Karşılaştırmalı ölçümlerde panelistlere verilen iki uyarı arasındaki en az bekleme süresi 15 saniye, temel ölçümlerde ise en az 1 dakika olmalıdır.

‘Sorgulama Tekniği’nde koku eşik değerini tayin etmede panelistler için iki tip sorgulama tekniği geliştirilmiştir: Evet-Hayır tekniği ve Zorunlu-Seçmeli tekniği. Her iki sorgulama tekniği de benzer sonuçlar verir. Birçok panelist kullanılan olfaktometrenin tasarımına bağlı olarak eş zamanlı olarak sorgulanabilir. Evet-Hayır Tekniği’nde panelist kendisine sunulan kokulu numuneyi koklar, değerlendirir ve hemen ‘Evet koku var’ veya ‘Hayır koku yok’ şeklinde cevap verir.

Zorunlu-Seçmeli Tekniği ise normal olarak n adet koklama portu olan olfaktometreler için kullanılır. Panelist tüm burun maskelerine verilen hava akımlarını koklar ve hangi burun maskesine verilen havanın kokulu hava olduğuna karar verir. Kokulu gaz numunelerinin artan koku konsantrasyonuna göre tayin edilmesi gereklidir (Pearce, 1997).

1.2.3.3 Analitik Ölçümler

Analitik ölçümler çoğunlukla koku veren maddenin konsantrasyonunu belirlemede kullanılır. Bu tür ölçümler, tekrarlanabilir, objektif ve hassas olması, kesin sonuç vermesi bakımından avantajlı, hazırlanma süresinin uzun ve pahalı olmasından dolayı dezavantaj olabilmektedir. Genellikle koku emisyonunun (yayılması) belirlenmesinde kullanılırlar. Bununla birlikte çoğu çevresel kokunun çok sayıda bileşene sahip olması, koku veren maddelerin analitik belirleme seviyesinin altında kalması gibi hususlar koku ölçümünü güçleştirdikleri gibi insanlar tarafından algılanan koku yoğunluğu ile analitik ölçüm sonuçları arasında ilişki kurulmasındaki

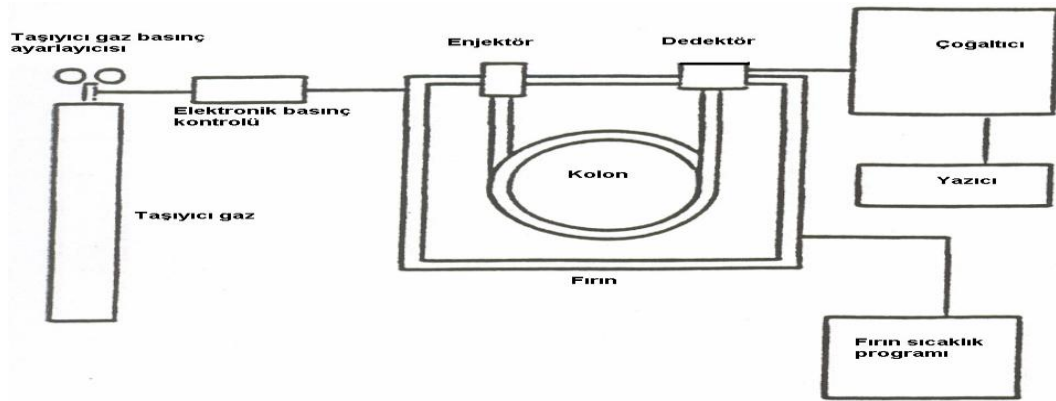
zorluklar bu yöntemin olumsuz yönlerini oluşturmaktadır. Analitik ölçüm yöntemi çoğunlukla gaz kromatografi/kütle spektrometresi (GC/MS) düzenini kullanır (Alp, 2002)

Gaz kromatografisi kavramı ilk kez 1841'de, A. J. P. Martin ve R.L.M, Synge tarafından ortaya atıldı. Martin ve A. T. James'in gaz kromatografisi yoluyla yağ asitlerinin mikro analizi konusundaki ünlü çalışmalarını yayınlamaları, ancak 1952 yılında gerçekleşti. 1950'lerde bu teknik, kendi yaptıkları aygıtları kullanan sayısız araştırmacı tarafından geliştirildi. Gaz kromatografisi hem bir ayırma, hem de bir ölçü tekniği olduğu için, öteki yöntemlerden üstündür. Kromatografin en önemli parçası sütundur. Sıcaklık, hareketsiz faz ve bunun gibi özel boru koşullarının ayarlanmasıyla her tür çözümleme yapılabilir. Daha yeni bir gelişme, büyük sütunlu hazırlayıcı gaz kromatografidir. Bu, bir kütle spektrografından (kesin molekül ağırlığı belirlemeleri yapmada kullanılan bir yöntem) yararlanan bir çözümleme tekniğiyle birlikte kullanıldığında, örnekteki milyonda bir orandaki miktarları bile belirleyebilir. Gaz kromatografisi, kimya endüstrisinin aşağı yukarı bütün dallarında, özellikle de eczacılık ve petrol alanlarında kullanılır. Süreç denetimlerinde, araştırmalarda ve alışılmış çözümleme laboratuvarlarında çok yararlı olur. Plastik, besin, mayalama, çevre, biyotıp, tıp ve adli tıp alanlarındaki kullanımları da hızla artmaktadır.

Gaz kromatografi uçucu olan veya uçucu hale getirilebilen maddelerin belirli bir sıcaklıkta, bir taşıyıcı gazın akışı yardımıyla, sabit bir faz içinde ayrılmaları esasına dayanan analitik tekniktir. Kromatografide numune molekülleri hareketli faz (gaz fazı) ve sabit faz (sıvı faz) arasında dağılıma uğrar. Moleküllerin hareket hızı hareketli fazdaki dağılımı ile doğru orantılıdır. Numune moleküllerinin hareketli fazdaki oranı ne kadar yüksekse o kadar hızlı hareket ederler. Numune enjekte edildiği andan dedektörde sinyalinin görüldüğü ana kadar geçen zaman alıkonma zamanı (t_R) olarak tanımlanır ve enjeksiyondan pik maksimumuna kadar geçen süreyi ifade eder. Moleküllerarası kuvvetler, molekül içi kuvvetler, sıcaklık, taşıyıcı gazın hızı, molekül büyüklüğü, polarite vb. etkiler alıkonma zamanını belirleyen faktörlerdir. Alıkonma zamanı(t_R) taşıyıcı gaz hızı ve sabit faz derişiminin hareketli

faz derişimine oranı olarak tanımlanan dağılma katsayısına (K_c) bağılıdır. K_c ne kadar büyükse moleküllerin ortalama hızı o kadar küçüktür. Kolonda hiç tutunmadan ya da çok az tutunan maddenin alıkonma zamanı t_0 (hold-up) olarak adlandırılır. Bütün denge sabitleri gibi dağılım sabiti de sıcaklıkla değişir. Sıcaklık kontrol edilerek alıkonma zamanı kontrol edilir (Çakar, 2006).

Gaz kromatografisinin geniş bir uygulama alanı vardır. Genel olarak molekül ağırlığı 500 daltondan küçük maddeler için uygundur. Buhar basıncı 1-2 torr dan daha az ya da kolon sıcaklığında bozulan maddeler için uygun değildir. Örnek verilirse polimerler ve proteinler gibi yüksek molekül ağırlıklı maddeler gaz kromatografisinde analiz için yeterli uçuculuğa sahip değildirler. Tuzlar, aminoasitler gibi oldukça iyonik ve polar bileşiklere de uygulanamaz. Şekil 1.1'de Gaz Kromatografisi cihazının bölümleri şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.1 Gaz kromatografi cihazının bölümleri (Tunçbilek, 2005)

Gaz kromatografisi cihazı taşıyıcı gaz, elektronik basınç kontrolü, enjektör, dedektör, kolon, fırın, çoğaltıcı, yazıcı ve fırın sıcaklık programı bölümlerinden oluşmaktadır.

1.2.3.4 Elektronik Burun

Koku ölçümlerine alternatif bir yaklaşım elektronik burun olarak adlandırılan 'Algılayıcı Dizisi Teknolojisi (Sensor Array Technology)' dir. Bu yöntemde bir kokuyu karakterize etmek için spesifik olmayan sensörlerden oluşmuş bir dizi

kullanılır. Burada her algılayıcı koku veren maddelere karşı duyarlı, ancak verilen bir koku için cevapları farklıdır. Bir dizi içinde yer alan her bir algılayıcının cevapları üst üste getirildiğinde kokuya özel kalıp oluşturulur ve bu kalıp bir hatırlama sisteminde işlenir. Bu sistem insan burnunun koku alma sistemine benzetilmiştir.

Algılayıcı dizisinin ürettiği cevaplar kalıp hatırlama sisteminde analiz edilir. Bu sistem iki kademeli çalışır. Başlangıçta bir öğrenme devresi gereklidir. Bilinen kokular için algılayıcı cevapları bir bilgi bankasında depolanır. Analiz kademesinde bilinmeyen koku için üretilen cevaplar bilgi bankasındaki bilgilerle mukayese edilerek bileşenleri tahmin edilmeye çalışılır.

İnsan burnu, değişik hassasiyet sınırlarında 10.000 çeşit kokuyu ayırt edebilmektedir. Bu 10.000 çeşit koku birkaç ana kokunun kombinasyonu şeklindedir. Burunda her biri bir protein reseptörüne karşılık gelen 10.000 adet koku geni bulunmaktadır. İnsan burnu, birçok endüstri alanında yiyeceklerin ve kozmetiklerin kalite ölçümünde kullanılmaktadır.

Biyolojik koku ve algı mekanizmalarını taklit eden elektronik burun, yapısındaki kimyasal sensör dizisi sayesinde insan burnunun algılayamayacağı seviyedeki kokuları algılayan, tanımlayan, kompleks bir koku için de her bir kokudan ne oranda bulunduğunu belirleyen hatta kokuların hangi sınıflara dahil olduğunu da tespit edebilen cihazdır.

Elektronik Burun'la ilgili ilk araştırmalar 1970 yılında İngiltere'de Warwick Üniversitesi'nde başlamıştır. Bu üniversitede başlayan araştırma ve bir burun taklidi makine icadı çalışmaları tüm dünyada devam etmiş ve 'Elektronik Burun' terimi literatüre ilk olarak 1990'da girmiştir. İlk prototip sistemleri 1993' de üretilen E-burun, 1995'de Lennartz Electronic tarafından ticari olarak piyasaya sunulmuştur (Saraoğlu, 2008).

Elektronik Burun günümüzde; tıpta, gıda kontrolünde, çevresel denetlemede, kimyasal algılama uygulamalarında, anestezi gazı uygulamalarında (askeri alanda ve uzay araştırmaları gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Saraoğlu, 2007).

Elektronik burun kullanılarak hastalıkların teşhisine yönelik çalışmalar yapılmış ve bu çalışmalardan olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bunlardan bazıları: diyabetli hastaların nefeslerindeki aseton miktarı ile hastalığın teşhisi (Öztürk, 2008), uçucu organik bileşiklerin incelenmesi ile akciğer kanseri ve karaciğer siroz hastalığı teşhisi (Philips, 1999), böbrek yetmezliğinde nefes kokusunun incelenmesi, hemodiyalizin nefes üzerinde yarattığı etkinin incelenmesi (Fend, 2003), astımlı hastaların nefeslerinin incelenmesidir (Ryabtsev, 1999).

Bunların dışında; zehirli gazların tespitinde, karışım haldeki gazların tek tek tespitinde (Öztürk, 2006), benzen, toluen etilbenzen ve ksilen gibi organik buharların tespitinde (Mirmohseni, 2001), sulu çözelti içindeki katı yağların yüzey aktif maddeler ile giderilmesinde de kullanılmaktadır (Shimomura, 2003).

Filenko ve ark. (2005), kesikli altın kaplı dielektrik substratın iletkenlik modülasyonuna dayanan gelişmiş kimyasal sensörler (algılayıcılar) üretmişler ve bu sensörlerin performanslarını ölçmüşlerdir. Çalışmaları sonunda geliştirdikleri sensörlerin kimyasal algılama ve tanıma için uygun olduğunu belirtmişlerdir.

Turon ve ark. (2006), Piezoelektrik Algılama Aygıtı (Kuars Kristal Mikrodenge, KKM) ve Yüzey Plazmon Rezonans (SPR) teknolojisi kullanarak ince selüloz film üzerinde enzimatik parçalanmayı izlemişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucunda her iki teknolojinin de selülozun bozulmasının incelenmesinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

1.3 Moleküler Kapsülleme

Supramoleküler kimya, moleküller arasındaki ve moleküller içindeki tüm etkileşimleri inceleyen bir kimya disiplini. Burada moleküller, iyonlar ve

radikaller arasında hidrojen köprüleri, Van der Waals kuvvetleri ve hidrofobik etkileşim gibi kovalent olmayan fiziksel etkileşimler meydana gelir ve bu etkileşimler kalıcı değildir. Kompleks oluşumu, konsantrasyona bağlı olarak değişiklik gösterir (Akçakoca, 2006).

Supramoleküller ise, farklı özelliklere sahip iki veya daha fazla molekül, iyon veya koordinasyon bileşiklerinin molekül içi etkileşimler ile birleşmesi sonucu oluşan komplekslerdir. Supramoleküler kimyada ev sahibi moleküller, kriptandlar, taç eterleri, kaliksarenler, siklofanlar ve siklodekstrinler gibi kafes yapısında olan bileşiklerdir (Song, 2009). En önemli ev sahibi moleküller siklodekstrinlerdir.

1.3.1 Siklodekstrinler

Siklodekstrinler (CD'ler) yaklaşık olarak 100 yıldır bilinmektedirler. İlk çalışmalar 1891 yılında Fransız bilim adamı Villier tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, nişasta içeren ortamda üreyen *Bacillus amylobacter* mikroorganizmasının kültür ortamından, az miktarda kristal bir madde izole edilmiş maddenin selüloza benzerliğinden dolayı da bu kristal maddeye 'selülozin' adı verilmiştir (Helena, 2010).

1903-1911 yılları arasında Schardinger'in yaptığı çalışmalarda Villiers'in izole ettiği kristal yapının kristal dekstrin α ve kristal dekstrin β adını verdiği iki siklik oligosakkarit olduğu tespit edilmiş, bunlar 'Shardinger şekerleri' diye adlandırılmıştır (Helena, 2010). 1935 yılında ise γ siklodekstrin bulunmuştur. 1911 ve 1935 yılları arasında Peingsheim, Almanya'da bu alandaki en önemli araştırmacı olmuş ve bu şekerlerin pek çok kimyasal madde ile stabil sulu kompleksler oluşturduğunu ileri sürmüştür. 1942'de X-ışını kristalografisi çalışmaları yapılarak α ve β siklodekstrin yapıları tespit edilmiş, böylece halkalı yapının detayları anlaşılacak siklodekstrinin inklüzyon kompleksi oluşturabildiği saptanmıştır (Del Vale, 2004).

Freudenberg ve Cramer 1950 yılında siklodekstrinlerin molekül ağırlıklarını, 1953 yılında ise siklodekstrinlerin kimyasal yapılarını açıklamışlardır. CD'lerin α -(1-4)-

bağlı D-gikopiranoz ünitelerinden oluştuğunu bildirmişlerdir ve siklodektrin komplekslerine ait ilk patenti almışlardır (Szejtli, 1998). 6, 7, 8 glikopiranoz ünitesi içeren, siklik yapıdaki konik şekle sahip oligomerler sırasıyla alfa (α), beta (β), gama (γ) siklodektrinler olarak adlandırılmışlardır (Szejtli, 1997).

French ve ark. (1957), tarafından başka siklodektrinlerin varlığı tespit edilmiş ve bu siklodektrinler glikopiranoz halka sayısına bağlı olarak delta (δ) ve epsilon (ϵ) olarak tanımlanmıştır. 1970 yılına kadar sadece küçük miktarlarda siklodektrinler üretilmiş ve maliyetin yüksek olmasından dolayı endüstriyel kullanımları kısıtlanmıştır. Daha sonraları biyoteknolojik ilerlemelerle maliyet azaltılmış, yeterli miktarda ve yüksek saflıkta siklodektrin üretimi sağlanmıştır.

1970 sonrasında siklodektrinler ile ilgili yayınlar kimyasal alanlar dışında eczacılık, tıp, gıda alanında da yoğunlaşmıştır. Siklodektrinler salata sosları ve mayonez gibi gıdalarda stabil su/yağ emülsiyonları oluşturmak için kullanılabilir. Ayrıca ketçapa % 0,2 β -CD ilavesi ile doğal gıda renk bileşikleri stabil hale getirilebilir. Peynirlere siklodektrin eklenerek ürünün su tutma kapasitesi ve raf ömrü artırılabilir. İşlenmiş et ürünlerine eklenerek su tutma kapasiteleri geliştirilebilir. Siklodektrin içeren polimerlerin meyve sularında enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonlarını inhibe ettiği yönünde yapılan çalışmalar bulunmaktadır (Duchêne, 1991). Soya lesitini/ β -CD kompleksi kokusuz tozlar elde edilmesini sağlamaktadır. Öte yandan düşük kolesterolü süt ürünleri örneğin peynir, krema ve hatta düşük kolesterolü yumurta bu teknoloji ile elde edilebilir (Szejtli, 2004). 1988 yılında ABD’de senelik kimyasal üretim raporlarında siklodektrinler 3200 tona ulaşmıştır (Buschmann, 1998).

1.3.1.1 Siklodektrinlerin Fiziksel Özellikleri

Siklodektrinler, nişastanın bakteriyel siklodektrin glukanoferaz (SGTaz), enzimi katalizliğinde parçalanması sonucu oluşan birbirine α -1,4 bağları ile bağlanmış indirgen olmayan, siklik maltooligosakkaritlerdir. Nişasta glikotransferaz enzimi ile parçalandığında oluşan primer ürün bir intermoleküler reaksiyona girer ve

α -1,4 glikozidik bağlarla birbirine bağlanarak sayıları 6 ile 13 arasında değişen glikoz birimlerden oluşan siklodekstrinleri oluşturur. Sonuçta oluşan enzimatik olarak modifiye edilen nişastalardır.

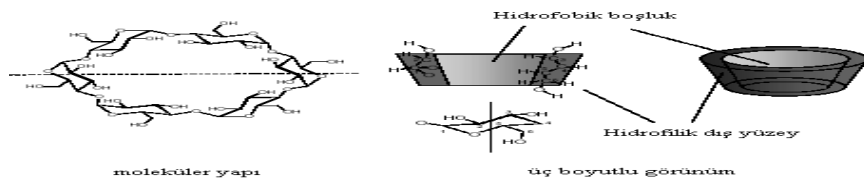
Gerçekleşen molekül içi reaksiyon sırasında su açığa çıkmaz. Dekstrin heterojen, amorf ve higroskopik olmasına rağmen, siklodekstrinler homojen ve kristal yapıdadır ve higrosobik değildirler (Taneri, 2004). Siklodekstrinler, içerdikleri glikopiranoz birimi sayısına göre (6-13 arası) sırasıyla α , β , γ , δ , ϵ , ζ , η , θ siklodekstrin şeklinde adlandırılırlar. Bunlar arasında en çok kullanılan sırasıyla 6, 7, 8 glikopiranoz birimi içeren α , β , γ siklodekstrinlerdir (Szejtli, 1988).

Tablo 1.1 Siklodekstrinin fiziksel özellikleri (Taneri, 2004)

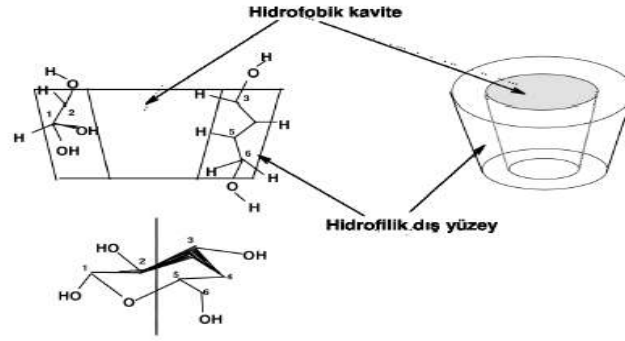
	Siklodekstrinlerin Fiziksel Özellikleri		
	Alfa	Beta	Gama
Moleküler Ağırlık	972	1135	1297
Glukoz Monomeri	6	7	8
İç Boşluk Çapı (Å)	5	6	8
Suda Çözünürlüğü (g/100ml: 25°C)	14,2	1,85	23,2
Yüzey Gerilimi (mN/m)	71	71	71
Erime Sıcaklıkları (°C)	255-260	255-265	240-245
Kristal Suyu	10,2	13-15	8-18
Boşluktaki Su Molekülleri	6	11	17

Siklodekstrinlerde, glikopiranoz ünitelerini birbirine bağlayan bağların serbest dönüş yapamamasından dolayı yapı düzgün bir silindirik değil, tepesi kesilmiş bir konik şeklindedir. C6 karbon atomunun C2 ve C3'deki hidroksil gruplarına göre dönüş yapabilmesinden ötürü siklodekstrinin boşluğu sona doğru daralmaktadır. Siklodekstrinlerin olağandışı stabiliteleri ve fiziksel yapıları komşu glikopiranoz birimlerindeki C2 hidroksil ve C3 hidroksil grupları arasındaki H bağından kaynaklanmaktadır. Birincil hidroksil gruplar (C6 karbon atomuna bağlı olanlar)

daralan tarafta yer alırken, ikincil hidroksil grupları (C2 ve C3 karbon atomuna bağlı olanlar) geniş tarafa yerleşmişlerdir. Bu nadir yerleşimin sonucu olarak, boşluğun kimyasal özellikleri boşluğa doğru yönelmiş hidrojenler ve halkayı oluşturan her bir oksijenin bağlanmayan çift elektronları tarafından belirlenmektedir. Bu bağlanmamış elektron çiftleri boşluğun içine doğru yönelmiştir. Bu nedenle siklodekstrin apolar ve elektron yoğun hidrofobik bir boşluğa ve boşluğun girişlerinde hidrofilik etkileşimler için uygun bir dış yüzeye sahiptir. Yani iç yüzeyi hidrofobik dış yüzeyi hidrofiliktir. Hidroksil grupları zincir yapının dışına doğru yönelmişlerdir. Bu hidrofilik gruplar su ile etkileşime girerek siklodekstrinlere gerekli çözünürlüğü sağlamaktadır (www.betadexcyclodextrin.com). Bu yapı siklodekstrinlerin suda çözünebilirliği ve inklüzyon oluşturabilme yeteneğinden sorumludur (Taneri, 2004). Molekül boyutları, inklüzyon oluşumundaki fiziksel limitleri göstermektedir. Bunun yanında siklodekstrinlerin değişik boyutlara sahip moleküller karşısında moleküller esnekliğini de göz önüne almak gerekir (Immel, 1995). Siklodekstrin boşluklarının değişik boyutlarda olması birden fazla seçim yapma olanağı sunmaktadır. Böylece değişik boyutlardaki moleküllerle kompleks yapı oluşturabilmektedir. Örnek vermek gerekirse, bir fenil halkası α -CD boşluğuna sıkı ve rahat bir şekilde yerleşebilmektedir. Aynı fenil halkası bir β -CD'ne de yerleşebilmektedir. Fakat β -CD boşluğunda kalan fenil halkası hareket edebileceği daha fazla boşluk bulacaktır. Aynı zamanda fenil halkası γ -CD deliğinin duvarlarıyla fazla temas halinde olmadığı için α - β -CD'lere göre daha zayıf bağlanacaktır. Genellikle α -CD'lerle kompleks oluşturabilen moleküller, β -CD'lerle de bağlanabilmektedir. Aynı şekilde γ -CD'lerle kompleks oluşturabilen moleküller, β -CD'lerle de bağlanabilmektedir. Dört veya daha az karbon atomu içeren küçük moleküller α -CD'lerle en uygun moleküller bağlamayı gerçekleştirmektedir. İyi bir kompleks oluşumu için bağlanacak molekülün siklodekstrin boşluğunu doldurması ve boşluğun çeperleri ile temas halinde olması gerekmektedir (www.betacyclodextrin.com).

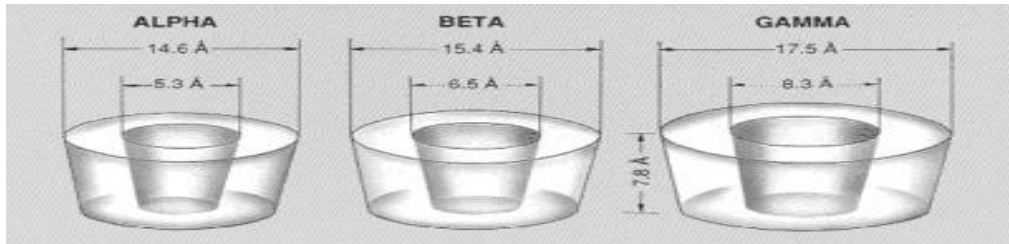


Şekil 1.2 Siklodekstrinlerin moleküler yapıları (Wacker-Chemie GmbH)



Şekil 1.3 Siklodekstrinlerin üç boyutlu yapısı (Zhang, Rees, 1999)

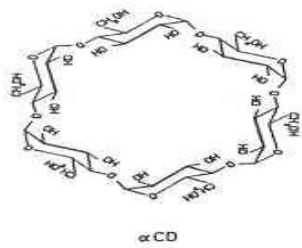
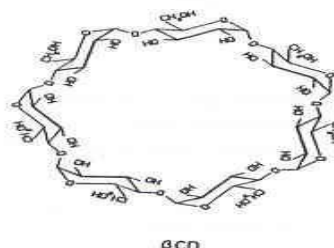
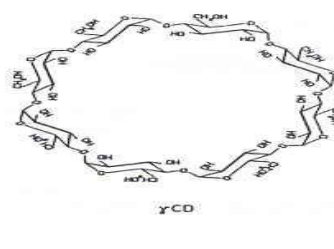
Üç doğal siklodekstrin (α , β , γ) de benzer yapıdadır. Sadece glikoz yapıtaşları sayıları ve molekül boyutları farklıdır. Boşluğun düzensiz yapısından dolayı, hacim bilgileri farklı kaynaklara göre değişebilmektedir. Çap farklılıkları ve boşluk hacminin farklı olması, siklodekstrin halkasında bulunan glikoz moleküllerinin sayılarının farklılığından kaynaklanmaktadır (Buschmann, 1998).



Şekil 1.4 α , β , γ siklodekstrinlerin moleküler boyutları (Szejtli, 2004)

Siklodekstrinin molekül içi polaritesi, etanolün polaritesine yakındır. Dekstrin heterojen, amorf ve higroskopik özellikteyken, siklodekstrinler homojen ve kristal yapılıdır (Akçakoca, 2006).

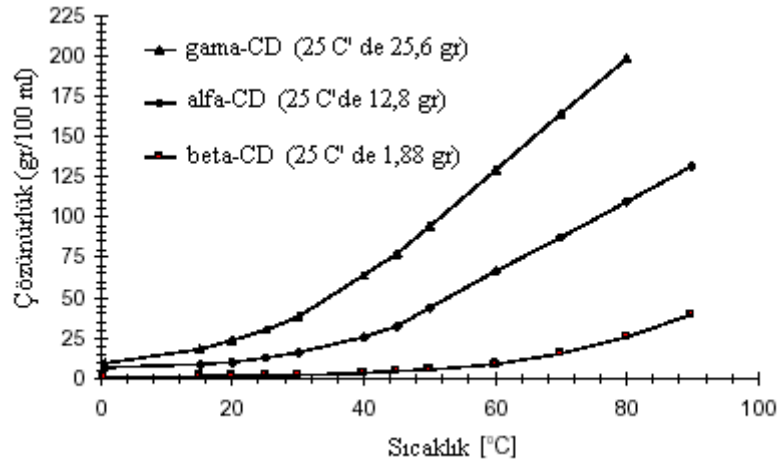
Tablo 1.2 Siklodekstrinlerin molekül yapıları ve adlandırılmaları (Taneri, 2004)

Molekül Yapısı	İsimlendirme
 α CD	α-siklodekstrin, Schradinger's α-dekstrin, siklomaltohekzaoz, siklohekzaglukan, siklohekzaamiloz, α-CD, ACD ve C6A ($C_{36}H_{60}O_{30}$)
 β CD	β-siklodekstrin, Schradinger's β-dekstrin, siklomaltoheptaoz, sikloheptaglukan, sikloheptaamiloz, β-CD, BCD ve C7A ($C_{42}H_{70}O_{35}$)
 γ CD	γ-siklodekstrin, Schradinger's γ-dekstrin, siklomaltooktaoz, siklooktaglukan, siklooktaamiloz, γ-CD, GCD ve C8A ($C_{48}H_{80}O_{40}$)

1.3.1.1.1 Suda Çözünürlük. Genel olarak CD'lerin sudaki çözünürlükleri sıcaklığın yükselmesiyle artmaktadır. Siklodekstrinlerin sıvı çözünürlükleri benzer sakkaritlere göre oldukça düşüktür. Bunun bir nedeni olarak kristal formda siklodekstrin molekülleri arasındaki kuvvetli bağlar gösterilebilir (örneğin yüksek kristal yapı enerjisi). Buna ilaveten β ve δ-CD'lerin ikincil hidroksil gruplarıyla intramoleküler hidrojen bağları oluşturmaları, kendilerini çevreleyen su molekülleriyle hidrojen bağı oluşumunu azaltmaktadır. Bu etki dolayısıyla intramoleküler hidrojen bağları, çözelti için yetersiz entalpi ve düşük sıvı çözünürlüğünün nedeni olarak görülmektedir (Loftsson, 1996).

Alfa (α), beta (β) ve gama (γ) siklodekstrinin halkasındaki gerginlik farkından dolayı, her bir siklodekstrinin oryantasyonun da ve komşu glikoz moleküllerdeki C2 ve C3 atomuna bağlı hidroksil gruplarının intramoleküler hidrojen bağı oluşturma derecesinde farklılıklar vardır. β -CD deki komşu glikoz ünitelerindeki C2 ve C3 hidroksil grupları düzgün bir şekilde oryante olmuşlardır ve bu yüzden birbirleriyle çok güçlü bir etkileşim altındadır. Bu yüzden siklodekstrin molekülünün çözünbilmesi için su molekülleri ile gerekli etkileşimi sağlayamazlar. β -CD molekülünde, zincirin tamamındaki glukopiranozit birimindeki ikinci karbon atomuna bağlı hidroksil grubu komşu glukopiranozit birimindeki üçüncü karbon atomuna bağlı hidroksil grubu ile hidrojen bağı oluşturur. Dolayısı ile β -CD oldukça sert, katı bir yapıya sahiptir. Molekül içinde kalan bu hidrojen bağı oluşumu diğer siklodekstrinlere göre β -CD suda çözünürlüğünün daha az olmasına neden olmaktadır (Szejtli, 1998). Bu nedenlerden dolayı β -CD'nin sudaki çözünürlüğü çok düşük olup 25 °C'de (ortam sıcaklığında) 100 mL suda 1,85 gr β -CD çözünürken, α -CD 14,5 g ve γ -CD 23,2 g çözünür (Jozwiakowski, 1985). En az esnek olan β -CD boşluğudur, bu nedenle diğer CD'lere göre daha kristalin bir yapıya sahiptir. Bununla birlikte α -CD halkasındaki hidroksil grupları, β -CD'lerde bulunandan daha zayıf bir şekilde birbirleriyle etkileşime girerler. Bunun sonucu olarak da su molekülleriyle daha çok etkileşme girmeye eğilimi vardır. Buna bağlı olarak α -CD'in sudaki çözünürlüğü β -CD den fazladır. γ -CD'lerin halkasında bulunan glikoz moleküllerindeki hidroksil gruplarının birbirleriyle etkileşimi daha azdır ve bu hidroksil grupları, α ve β -CD'lere nazaran su molekülleriyle daha çok etkileşme imkanı bulmaktadır. Bu da γ -CD'lerin, α ve β -CD'lere göre daha yüksek çözünürlüğe sahip olmasına neden olmaktadır (Szejtli, 1998).

Sıcaklık yükseldikçe siklodekstrinin çözünürlüğü de artmaktadır. Bunun yanında bazı bileşiklerin siklodekstrinlerin çözünürlüğü üzerinde etkisi olabilmektedir. Bazıları suda çözünmez kompleksler oluştururken, bazıları da siklodekstrinin çözünürlüğünden daha fazla çözünme değerine sahip bileşikler oluştururlar. Kimyasal bileşikler çeşitli siklodekstrinlerle çok çeşitli reaksiyonlar verdiği için çözünürlük, saf hale göre çok farklı değerler alabilmektedir (www.betadexcyclodextrin.com).



Şekil 1.5 Siklodekstrinlerin sudaki çözünürlüğü (Wacker-Chemie GmbH)

1960'ların sonlarına doğru siklodekstrin molekülündeki glikopiranoz ünitelerinin C2, C3 ve C6 karbon atomuna bağlı hidroksil gruplarının kimyasal değişiminin sonucu, sıvı çözünürlüğünde belirgin bir artışın sağlanabildiği bulunmuştur. Doğal olarak, kimyasal substituentlerin yapısı ve sayısı çözünürlük üzerinde olumlu ya da olumsuz etkiye sahip olacaktır (www.cyclodex.com). C2 ve C3 karbon atomuna bağlı hidroksil gruplarının modifikasyonu, siklodekstrin molekülünün kenarında meydana gelen hidrojen bağlarının kopmasına neden olmaktadır. Hidrojen bağlarının kopması, bu hidroksil gruplarının su molekülleriyle daha çok etkileşime girmesine neden olmakta, bu da çözünürlüğün değişmesine neden olmaktadır (www.betadexcyclodextrin.com).

Hidrojen bağı oluşturan hidroksil gruplarından bir tanesinin bir metoksi veya etoksi gibi hidrofobik gruplarla bile substitusyon (yer değiştirme) reaksiyonu sonucu, siklodekstrinin sudaki çözünürlüğü belirgin bir şekilde artış göstermektedir. Örneğin, β -CD in oda sıcaklığında sıvı çözünürlüğü sadece % 1,85 (w/v)'dir. Ancak metilasyon derecesinin artışıyla çözünürlük artmaktadır. En yüksek çözünürlük hidroksil gruplarının 2/3'ü (örneğin 21 adet gruptan 14 adetinin) metillendiği zaman elde edilmektedir. Daha fazla alkilasyon sonucunda çözünürlük düşmektedir (Loftsson, 1996). Kimyasal substituentler hidrofilik özellikte ise sıvı çözünürlük daha da yükselecektir.

1.3.1.1.2 Diğer Çözücüler İçerisindeki Çözünürlük. Siklodekstrinlerin çözelti içindeki özelliklerine bakılacak olunursa; CD'lerin çözelti halindeki konformasyonları kristal halde görülen ile hemen hemen aynıdır. Bu da primer ve sekonder hidroksil gruplarının çözünmüş veya kristal halde iken benzer konformasyonda olduklarını gösterir (Bekers, 1991). Genel olarak siklodekstrinler pek çok organik çözücünde çözünmezler. Fakat bazı polar organik çözücülerde çözünürlüğe sahiptirler. Metillenmiş ve etillenmiş siklodekstrinler eter, aseton, kloroform gibi pek çok organik çözücünde çözülebilir ve substitusyon reaksiyonu görmemiş siklodekstrinlere nazaran daha yüksek çözünürlüğe sahiptir. Substitusyon derecesinin olduğu kadar, kimyasal substituentin de yapısı çözünürlüğe etki etmektedir. Siklodekstrinlerin değişik çözenlerdeki çözünürlükleri sırasıyla Tablo 1.3'de verilmiştir (Erkan, 2008).

Tablo 1.3 Siklodekstrinlerin değişik çözenlerdeki çözünürlükleri (Erkan, 2008)

Organik Çözgen	α	β	γ
Metanol %100	Çözünmez	Çözünmez	> 0,1
Metanol/Su %50	0,3	0,3	208
Etanol %100	Çözünmez	Çözünmez	> 0,1
Etanol/Su %50	> 0,1	1,3	2,1
İsopropanol	Çözünmez	Çözünmez	> 0,1
Aseton	Çözünmez	Çözünmez	> 0,1
Kloroform	Çözünmez	Çözünmez	Çözünmez
Pridin	7	37	
Tetrahidrofuran	Çözünmez	Çözünmez	
Dimetilformamid	54	32	
Dimetilsülfoksit	2	35	
Etilen Glikol	9	21	
Propilen Glikol	1	2	
Gliserin	Çözünmez	4,3	

1.3.1.1.3 Termal Stabilite. Siklodekstrinlerin belirli bir erime noktaları yoktur ancak 200 °C ve üzerinde dekompoze olmaya başlarlar. Gözlemlenen termoanalitik özellikler su içeriğine, kristal yapısına, ısıtma hızına ve atmosferik koşullara bağlı olarak değişebilir (Bekers, 1991). Sıcaklık yükseldikçe CD çözünürlüğü artmaktadır. β -CD termal bozunmaları hot-stage mikroskopunda (HSM), Diferansiyel tarama kalorimetresinde (DSC), Termogravimetri (TGA), X-ışını difraktometresinde (XRD) gözlemlenebilmektedir (Brauer, 2000). α , β , γ CD'lerin sıcaklık diyagramları benzerlik göstermektedir.

1.3.1.1.4 Nem Çekicilik. Siklodekstrinler beyaz, kokusuz, tatlı lezzette, nem çekmeyen, kristal toz yapısına sahip maddelerdir. CD'ler nişasta kadar stabil olup yıllarca bozulmadan saklanabilirler.

Alfa, beta ve gama siklodekstrinlerin 30 °C'de % 85 bağıl nem ortamında nem içeriği sırasıyla % 12, 13.5 ve 17'dir. Siklodekstrinler uzun süreli yüksek nemli ortamlarda bırakılsa dahi sıvılaşmayıp katı formda kalmaktadır (www.betadexcyclodextrin.com). Bu sayede nişasta gibi yıllarca bozulmadan saklanabilmektedir (Aman, 1993).

1.3.1.2 Siklodekstrinlerin Kimyasal Özellikleri

1.3.1.2.1 Asitlere Karşı Dayanım Özellikleri. Siklodekstrinler, nişastaya göre asidik hidrolize daha dayanıklıdır. HCl gibi kuvvetli asitler siklodekstrinleri halkası açılmış oligosakkaritlerden glikoza kadar hidrolize uğratabilmektedir. Asidik hidroliz sıcaklığa bağlıdır ve sıcaklık yükseldikçe hidroliz artmaktadır. Organik asit gibi zayıf asitlerde ise zarar görme en düşük seviyelerdedir.

1.3.1.2.2 Bazlara Karşı Dayanım Özellikleri. Siklodekstrinler yüksek sıcaklıklara rağmen bazlara karşı dayanıklıdır. 0.35 N NaOH'e 70° C'de maruz bırakma sonucunda bile herhangi bir hidroliz gözlenmemektedir.

1.3.1.2.3 Oksitleyici Maddelere Karşı Dayanım Özellikleri. Siklodekstrinler, oksidatif reaksiyon vermektedir. β -CD % 5'lik hipoklorit çözeltisiyle muamele

edildiğinde hızlı ve tamamıyla yükseltgenmektedir. β -CD, H_2O_2 çözeltisiyle muamele gördüğünde de yükseltgenmektedir. Mikrobiyal gelişimi engellemek amacıyla kullanılan konsantrasyonlarda ise herhangi bir yükseltgenme reaksiyonu tespit edilememiştir.

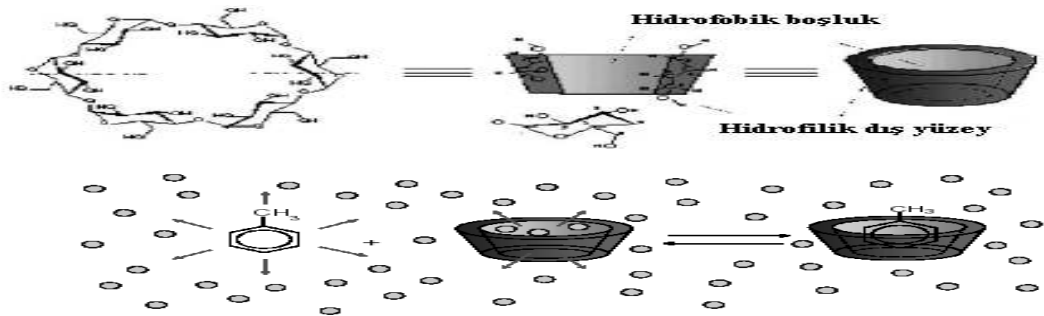
1.3.1.2.4 Siklodekstrinlerin Toksikolojik ve Çevresel Özellikleri. Tekstil mamullerinin insan derisiyle yakın temasta olduğu dikkate alınacak olursa, tekstil yüzeylerinde kullanılacak CD'lerin toksikolojik özelliklerinin bilinmesi önem kazanmaktadır. CD ve türevleri ile ilgili olarak yapılan tüm toksisite çalışmaları, CD'lerin pratikte toksik olmadığını göstermiştir. Son zamanlarda sıkça araştırmalara konu olan ve kullanımı yaygınlaşan monoklortriazin (MCT)-CD, kimyasal olarak reaktif halojen atomları içermektedir. Bu madde, deri irritasyonu, deri hassasiyeti ve mutojenik etki göstermemektedir. Tekstil alanında CD kullanımı ile ilgili bir diğer önemli faktör, CD'lerin atık suda herhangi bir probleme yol açmamasıdır. Çünkü CD'ler, biyolojik olarak parçalanabilmektedir. Siklodekstrin ve türevleri ile ilgili detaylı olarak yapılan toksisite (zehirlilik) çalışmaları, siklodekstrinlerin ancak aşırı derecede yüksek konsantrasyonlarda potansiyel olarak zararlı olabileceğini göstermiş ve hiçbir akut zehirlilik gözlenmemiştir (Akçakoca, 2005).

Siklodekstrinler, ağır metallerin ve organik kirleticilerin topraktan, sudan ve atmosferden uzaklaştırılmasında ve organik kirleticilerin çözülmesinde çevre bilimi açısından önemli rol oynayabilmektedir. CD'ler ayrıca sulu işlemler sırasında, kirliliklerin stabilizasyonu, onların kapsüllenmesi ve absorpsiyonunda kullanılabilir. CD'leri kullanarak yüksek derecedeki toksik maddeleri kompleks oluşumu yardımıyla endüstriyel atıkların içinden ayırmak mümkün olmaktadır. Çevre açısından kabul edilemeyen fenol, p-klorfenol ve benzen gibi aromatik bileşikler içeren atık sulara β -CD ile ard işlem yapılması sonucu ilk seviyelerine göre bu aromatik hidrokarbonlarda dikkate değer bir azalmanın meydana geldiği görülmektedir. Ayrıca CD'ler zehirliliği düşürmekte ve bunun sonucu olarak mikrobiyal ve bitkisel gelişimi arttırmaktadır. Düşük maliyet biyolojik olarak uyumluluk ve etkili parçalanma, β -CD'nin biyolojik iyileştirme için yararlı bir madde olmasını sağlamıştır (Akçakoca, 2005). β -CD toksik olmayan yenilebilir

higroskopik özellikte kimyasal olarak stabil ve ayrılması kolay bir oligosakkarittir (Zeidler, 1995). Japonya, Macaristan, Fransa, Hollanda ve İspanya siklodekstrinlerin gıda sistemlerinde kullanımına izin vermiştir (Rao, 1999). Amerika’da gıdada yardımcı bileşen olarak kullanılmaları izin kapsamında olup GRAS statüsündedir (Zeidler, 1995).

1.3.2 İnküzyon Kompleksi

Siklodekstrinler özel kimyasal molekül yapıları sayesinde farklı moleküllerle inküzyon kompleksi oluşturabilmektedir (Karadağ, 1998). Siklodekstrinlerin en belirgin özellikleri, çok değişik tipteki katı, sıvı veya gaz formdaki bileşiklerle inküzyon kompleksi (ev sahibi-misafir) oluşturma yetenekleridir. Bu komplekslerde misafir molekül siklodekstrinin (ev sahibi) boşluğu tarafından tutulmaktadır. Hidrofilik ortamda bulunan CD’lerin polar hidrofilik bir dış yüzeye sahip olmalarından ve apolar hidrofobik iç yüzeye sahip olmalarından dolayı iç boşluklarında organik bileşikler tutmaları kolaylaşır (Cannors, 1997). CD molekülünün içindeki boşluğun başka bir molekül tarafından doldurulması ile inküzyon kompleksleri oluşur. CD'lere ev sahibi moleküller, boşluğu dolduran moleküllere de misafir moleküller adı verilmektedir.



Şekil 1.6 Siklodekstrin-toluen arasında gerçekleşen inküzyon kompleksi oluşumunun şematik gösterimi (Wacker-Chemie GmbH) [O]: Su Molekülleri

İnküzyon kompleks oluşumu için az miktarda da olsa neme ihtiyaç vardır. Bileşikler arasında kovalent olmayan fiziksel etkileşimler meydana gelmekte ve çözeltide assosiasyon-dissosiasyon dengesi oluşmaktadır (Motwani, 1997). İnküzyon kompleksi oluşumu sırasında kovalent bağ oluşmaz ya da kırılmaz.

Kompleks oluşumunun esas itici gücü siklodekstrin molekülünün boşluğundan entalpi zengini su moleküllerinin serbest bırakılmasıdır. Su molekülleri apolar-apolar birleşme sağlamak üzere çözeltide bulunan daha hidrofobik olan misafir molekülleri ile yer değiştirir, böylece siklodekstrin halkasının gerginliğini azaltarak daha stabil düşük enerjili durum oluşturur (Del Valle, 2004).

Siklodekstrinlerin apolar özellik gösteren boşluğu ile kimyasal maddelerin stabil kompleks oluşturmada atomik (Van der Waals), termodinamik (H bağları) ve solvent (hidrofobik) kuvvetler rol oynamaktadır. Kompleks oluşumu su, kimyasal madde ve siklodekstrin konsantrasyonuna bağlı bir denge üzerinden yürümektedir (www.cyclodex.com).

Siklodekstrin molekülünün ortasındaki boşluk, iskeleti oluşturan karbon atomları ve glikoz artıklarının oksijen atomları ile biçimlenmiştir ve lipofiliktir. Boşluk, uygun koşullardaki ‘misafir’ moleküllerinin içine girip kaplayabileceği bir lipofilik mikro ortam sağlamaktadır (Loftsson, 1996). Bu nedenle siklodekstrin boşluğuna hidrofobik moleküller, genellikle hidrofilik moleküllerden daha fazla affinite gösterirler (Atay, 1995).

Siklodekstrinin boşluğunun büyüklüğüne göre kompleks oluşturulacak kimyasal boyutu ve CD, misafir molekül ve çözen arasındaki termodinamiksel etkileşim inklüzyon kompleksi oluşturmada iki önemli faktördür. İyi bir kompleks oluşumu için bağlanacak molekülün CD boşluğunu doldurması ve boşluğun çeperleri ile temas halinde olması gerekmektedir. Ayrıca kompleks oluşturma için misafiri CD’nin içine itecek kuvvet olmalıdır (Avcı, 2010). Her üç siklodekstrin tipi için de boşluğun yüksekliği aynı olduğundan boşluğun iç çapını ve hacmini, glikoz birimlerinin sayısı belirler. Bu boyutlara bağlı olarak α -CD daha çok düşük molekül ağırlığına sahip moleküller veya alifatik yan zincirli bileşiklerle, β -CD aromatik ve heterosiklik bileşiklerle, γ -CD ise makrosiklik ve steroidler gibi daha büyük moleküllerle kompleks oluşturabilir. Örneğin, α -siklodekstrin, moleküler yapıları küçük olan benzoik asit veya karbondioksit veya propan gibi alifatik hidrokarbonlarla kompleks oluşturabilirken, β -siklodekstrin orta büyüklükteki

moleküllerle kompleks oluşturabilmektedir. γ -siklodekstrinler ise daha büyük bileşiklerle kompleks oluşturabilmektedir (Yurdakul, 2002). Genel olarak inklüzyon kompleksi oluşumu için dengeğin değişimine yardımcı olan dört uygun etkileşim vardır.

Bunlar;

- Polar su moleküllerinin apolar siklodekstrin boşluğundan çıkarılması,
- Suyun yer değiştirmesi ile hidrojen bağı sayısında artış,
- Hidrofobik misafir ve sulu ortam arasındaki itici etkileşimlerde azalma,
- Misafirin kendisini apolar siklodekstrin boşluğuna yerleşmesiyle hidrofobik etkileşimlerde artış (Akçakoca, 2005).

‘Misafir’ molekülün boyutları siklodekstrin ile molekül arasındaki oranı da etkilemektedir. Bir siklodekstrin ile bir kimyasal molekül etkileşimi sırasında 1:1 stokiometrik oran beklenmektedir. Kimyasal molekülün bir siklodekstrin boşluğu için büyük olduğu zaman 2:1 kompleks oluşumu gözlenebilmektedir. Kimyasal bileşiğin her iki ucu ayrı bir siklodekstrin tarafından hapsedilebilir. Bu tür komplekslere α -siklodekstrinlerin n-alkanlarla ve alifatik zincirler içeren moleküllerle yaptığı kompleksler örnek gösterilebilir (Motwani,1997).

Kompleks oluşumunda genellikle 1:1 stokiometri görülmektedir. Yüksek siklodekstrin veya misafir molekül konsantrasyonlarında daha yüksek stokiometriden kompleks oluşumu gerçekleşse de düşük konsantrasyonlarda 1:1 stokiometri gerçekleşebilmektedir (Loftsson, 1996).



Şekil 1.7 Kompleks stokiometri oranları (www.finncovery.com)

Siklodekstrinler suda çözüldüğü zaman, boşluk içindeki polar su molekülleri apolar iç yüzey tarafından itilir ve enerji açısından kararsız duruma geçer. Misafir molekülün hidrofilik kısmı oldukça yüksek hidratasyona sahipken apolar aromatik halka ortamdaki su molekülleri tarafından itilir. Misafir molekülün apolar

siklodekstrin boşluğuna girmesiyle enerji açısından daha kararlı inklüzyon kompleksi oluşur (Karadağ, 1998).

1.3.2.1 Inklüzyon Kompleksi Oluşumunu Etkileyen Faktörler

Siklodekstrinin en belirgin özellikleri katı, sıvı veya gaz fazındaki bileşiklerle katı inklüzyon kompleksleri oluşturabilme yetenekleridir. Kompleks oluşurken bazı faktörlerden etkilenebilmektedirler (Zeidler, 1995).

1.3.2.1.1 Çözelti Dinamiği. Kristal formdayken siklodekstrinin sadece yüzeydeki molekülleri kompleks yapmaya uygundur. Çözelti formunda ise daha çok siklodekstrin molekülü kompleks yapmaya elverişlidir. Isıtma, siklodekstrinin ve bunun yanı sıra misafir molekülün çözünürlüğünü arttırmaktadır. Misafir molekül çözelti halindeyken veya iyi biçimde disperse olmuş ise kompleks oluşumu hızlanmaktadır (Yurdakul, 2002).

1.3.2.1.2 Sıcaklık Etkisi. Sıcaklığın siklodekstrin kompleksleri üzerinde birden çok etkisi vardır. Sıcaklık kompleksin çözünürlüğünü arttırırken diğer bir yandan da stabilitesini düşürmektedir. Kompleksin sıcaklığa karşı dayanıklılığı misafir moleküle göre farklılık göstermektedir. Çoğu kompleks 50-60 °C’de parçalanmaya başlarken, özellikle misafir molekülün güçlü bağlarla tutunduğu veya çözünürlüğü düşük olan kompleksler daha yüksek sıcaklıklara dayanabilmektedir (Yurdakul, 2002).

1.3.2.1.3 Çözücülerin Kullanımı. Çözücü içinde ne kadar çözölmüş siklodekstrin varsa o kadar molekül kompleksleşme için uygun duruma gelir. Çözücü siklodekstrin ile kompleks oluşturmuşsa, misafir molekül siklodekstrin boşluğundaki çözücü ile yer değiştirme yeteneğine sahip olmalıdır. Su, kompleksleşme reaksiyonunda çok kullanılan bir çözücüdür. Ayrıca su çok kolay bir şekilde yer değiştirebilmektedir. Bütün ‘misafirler’ su içinde çözünmeye hazır durumda değildir. Bu durumlarda kompleks oluşturması çok yavaş veya imkansızdır. Bazı durumlarda ‘misafir’ molekülü çözmek için organik bir çözücü kullanımı gereklidir. Bu çözücü

siklodekstrin ile kompleks oluşturmayacak ve buharlaşma ile kolayca uzaklaştırılabilecek biçimde seçilmelidir. Etanol ve dietileter bu tip çözücüler için uygun örneklerdir (www.betadexcyclodextrin.com).

1.3.2.1.4 Suyun Etkisi. Su miktarı arttıkça siklodekstrin ve ‘misafir’ molekülün çözünürlüğü artmakta ve böylece kompleks oluşumuna daha hazır hale gelmektedir. Ancak su miktarının çok fazla artmasıyla siklodekstrin ve ‘misafir’ molekülün çözeltisi seyrekleşir ve bu durumda siklodekstrin ve ‘misafir’ molekülün karşılaşma olasılığı azaldığından, derişik çözeltiye göre daha az kompleks meydana gelir. Hızlı, verimli bir kompleksleşme için su miktarını mümkün olduğunca düşük tutmak gerekir.

Yağlar gibi yüksek molekül ağırlığındaki bileşiklerin siklodekstrin ile etkileşmekten çok birbirleriyle ilişki kurma eğilimleri vardır. Bu gibi durumlarda, daha fazla miktarda ve iyi karıştırılarak su kullanımı, yağ moleküllerini birbirinden çok daha iyi izole edecek ve onların daha iyi disperse olmalarını sağlayacaktır. Yağ molekülleri siklodekstrin ile temas haline geldiğinde daha az miktarda suyun kullanıldığı duruma kıyasla daha yüksek stabilitede kompleks oluşturmaktadır (Martin Del Vale , 2004).

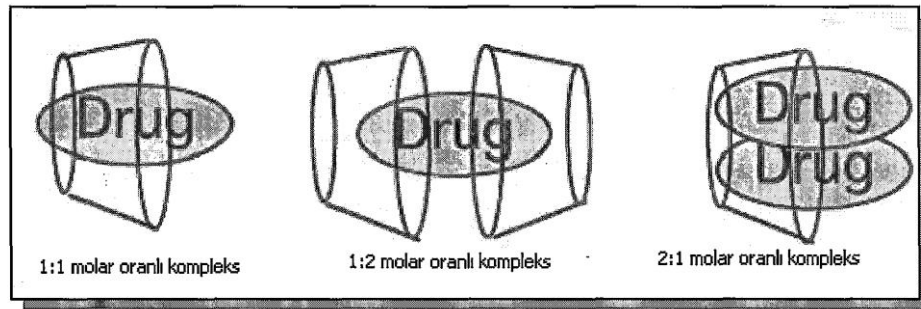
1.3.3 Siklodekstrinlerin İnküzyon Kompleksi

1.3.3.1 Siklodekstrinlerin İnküzyon Kompleksi Oluşturması İçin Gerekli Şartlar

Siklodekstrin boşluğunun büyüklüğüne göre kompleks oluşturacak maddenin boyutları kompleks oluşumunda en önemli noktalardan biridir. Yani geometrik uyumu, bununla birlikte polarite ve ortam da kompleks oluşumunda önemli rol almaktadır (Szejtli, 1998).

1.3.3.1.1 Geometrik Uyum ve Molar Uyum. CD’ler boşluklarının boyutlarına uyum gösteren bileşiklerle içerik kompleksi oluşturabilirler. Değişik iç çaplara sahip α -, β -,

γ -CD'ler değişik boyuttaki moleküllerin yerleşmesine olanak sağlarlar. Çok küçük boyutlu moleküller CD molekülleri tarafından çevrelenemeyip, boşluğa yerleşemezler. Diğer taraftan ise çok büyük boyutlu moleküller ise boşluğa nüfuz edemezler ve sonuç olarak kompleks oluşturamazlar. Ancak boşluktan daha büyük moleküllerle kompleks oluşumu mümkündür, bu durumda büyük moleküllerin kenar zincirleri veya belirli grupları CD boşluğuna nüfuz olabilir ve kompleks oluşabilir. Daha büyük boşluğa sahip CD'ler düzgün silindirik şekilli yapılar olmayıp, çökmüş bir yapı gösterirler ve boşlukları γ -CD'den daha küçüktür (Szejtli, 1998). Benzoik asit modeli α -CD boşluğunun içine çok iyi uyum sağlar, benzen halkasının düzlemi silindirik boşluğun ekseni ile hemen hemen paraleldir. 2:1 molar oranlı CD: misafir molekölü kompleksi, misafir molekölü bir boşluğa sığamayacak kadar büyük olduğunda oluşabilir (Örneğin, Vitamin D3: β -CD kompleksi).



Şekil 1.8 1:1, 1:2 ve 2:1 molar oranlarındaki kompleks konfigürasyonları (Szejtli, 1998)

Boşluğa yerleşen misafir molekülleri ev sahibi içerisinde, misafirin hidrofobik kısmı ile apolar CD boşluğu içinde maksimum etkileşimi sağlayacak biçimde yerleşirler. Misafir molekölün hidrofilik bölümü kompleksin dış yüzeyinde yer alır. Bunun sonucunda çözücü ile CD'in hidroksil grupları arasında maksimum etkileşim sağlanmış olur (Szejtli, 1998).

1.3.3.1.2 Polarite ve Yük. İçerikli kompleks oluşabilmesi için sadece stereo kimya yeterli olmayıp, misafir molekölün polaritesi de önemlidir. Genellikle hidrofobik moleküller sulu çözelti içerisinde CD boşluğuna daha fazla affinite gösterirler. Sudan daha fazla hidrofilik özellik gösteren moleküller genellikle kompleks oluşturmazlar. Kompleks oluşumu için misafir molekölün sudan daha

polar olması gereklidir. Suda iyi çözünen kuvvetli hidrofilik moleküllerin, kuvvetli iyonize ve hidrate olabilen grupların kompleks oluşturma kabiliyetleri hiç yoktur ya da çok zayıftır (Bekers, 1991).

Komplekslerin stabilitesi bağlı grupların hidrofobik karakteriyle orantılı olduğundan, uygun konumdaki metil veya etil sübstitüenti kompleksin stabilitesini artırır. Karbonil grubuna göre orto konumundaki metil grubu hidrofilik karbonil grubu üzerinde koruyucu etki göstererek, tüm molekülün hidrofilik karakterini artırır. Aynı grubun para pozisyonunun nispeten daha zayıf etkisi vardır. Hidroksil grupları kompleks oluşumunu önlerken, hidrofilik etkileri orto >meta> para konumunda oluşlarına göre sırasıyla azalmaktadır. Amino gruplarının ise $-NH_2$ veya $[NH_3]^+$ şekilleri önemlidir.

Kristal yapıdaki bir maddenin molekülleri arasındaki kohezyonun bir başka ölçüsü erime noktasıdır. Erime noktası $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üstünde olduğunda genelde stabil bir CD kompleksi hazırlamak mümkün değildir (Szejtli, 1994).

1.3.3.1.3 Ortam. Kompleks oluşumunda çözücü kullanılmasına ihtiyaç yoktur. Toz CD toz misafir molekülün karıştırılmasıyla da kompleks oluşumu mümkündür.

1.3.3.2 Ev Sahibi ve Misafir Molekülü Etkileşiminin Enerji Mekanizması

Misafir molekülün siklodekstrin boşluğuna girmesi boşluğun içinde bulunan su molekülleri ile polaritesi daha düşük misafir moleküllerinin yer değiştirmesi sonucu gerçekleşir. Bu işlem enerji açısından apolar misafir molekülü ile hidrofobik boşluk arasında tercih edilen bir etkileşimdir.

Kompleksleşmeyi sağlayan faktörler aşağıda belirtildiği gibidir;

1. CD içinde bulunan su molekülü – CD boşluğu ile su-misafir molekül arasındaki polar-apolar etkileşiminin misafir molekül-CD boşluğu arasındaki etkileşimle yer değiştirmesi,
2. Kompleksleşme sırasında CD-halka geriliminin kopması,

3. Ev sahibi-misafir molekülü arasındaki Van der Waals etkileşimleri, ayrıca bazı misafir moleküllerle de hidrojen bağı etkileşimlerinin oluşması.

Kompleks oluşumu şu şekildedir (Cramer, 1967);

1. Su molekülleri CD boşluğunu terk ederek, gaz haline gelen bir enerji seviyesine ulaşırlar. Bunun sonucunda H- bağlarının sayısı ve Van der Waals etkileşimleri azalır. Bu sırada serbest su moleküllerinin üç boyutlu rotasyonel dereceleri artar.
2. Bunun sonucunda CD halkasının konformasyon enerjisi azalır.
3. Apolar misafir molekül hidrate olmuş yapısına su almadan ideal gaz gibi davranarak bol olan CD boşluğuna yerleşir ve Van der Waals etkileşimleri ve bazen de hidrojen bağları ile kompleks oluşur.
4. Yer değiştiren su molekülleri gaz halden sıvı hale geçerler. Entalpi ve entropideki değişimler suyun kondensasyonunda görülen ile aynıdır.
5. Su molekülü misafir molekülün dışarıda kalan bölümünü çevreler ve CD molekülünün kabuğu ile birleşir.

Kompleks oluşurken gerçekleşebilecek diğer bir mekanizma ise şöyle açıklanabilir. Pek çok misafir molekül için, entalpi ve entropi arasında lineer bir ilişki görülür, artan entalpi düşük negatif entropi değerleri ile ilişkilidir. Bu etki, daha çok kompleks oluşumunu başlatan su ile ilgilidir. Boşluğun içine yerleşmiş su molekülleri hidrojen bağlanma potansiyellerini doyuramayıp yüksek entalpiye sahiptirler. Sistemin enerjisi, entalpisi yüksek su moleküllerinin yerini sudan daha az polar olan misafir molekülleriyle yer değiştirdiğinde azaltmış olur (Loftsson, 1996).

1.3.3.3 Oluşma- Ayrışma Dengesi, Stabilite Sabitinin Hesaplanması ve Faz Çözünürlük Grafikleri

CD kullanılarak oluşturulan inklüzyon bileşikleri ile çözünürlüğün artırılması, absorpsiyondaki hızlanma veya gecikme, biyoyararlarının iyileştirilmesi, çözelti

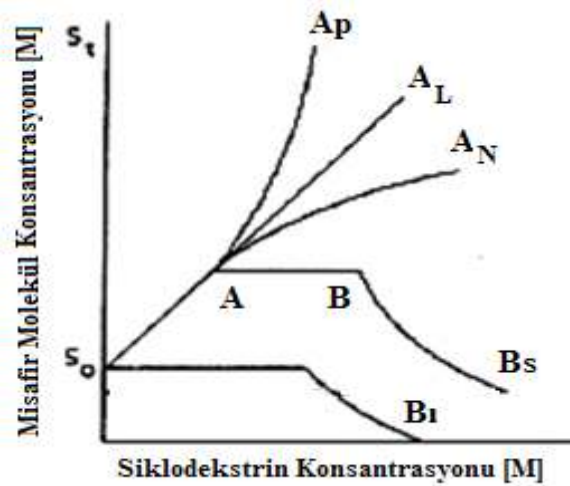
veya katı fazda stabilizasyon vb. etkilerin hepsi kompleksin stabilitesine ve çözünürlüğüne bağlı olmaktadır. Kompleks stabilitesi ve misafir molekülün zayıf çözünürlüğünün artırılması arasında direkt bir bağlantı mevcuttur.

1:1 molar oranındaki misafir [D]: ev sahibi, [CD] arasındaki denge hali:

$CD + D \leftrightarrow CD \cdot D$ şeklinde olup, kompleks serbest bileşenler ile daima denge halindedir.

CD ve etken maddelerin içerikli bileşiklerinin hazırlanabilmesi için önce çözünürlük denge sabitinin ve CD bileşim oranlarının hesaplanması gerekmektedir. Bunun için ‘faz çözünürlük grafikleri’ çizilmektedir (Higuchi, 1970). Bir kompleksin oluşumunda bu grafiği saptayabilmek için CD’nin çeşitli konsantrasyonlardaki sulu çözeltisine aşırı miktarda etken madde ilave edilerek sabit sıcaklık altında denge oluşuncaya kadar karıştırılır. Sistem dengeye ulaştıktan sonra çözelti fazında misafir molekülünün konsantrasyonu ölçülerek toplam molar etken madde konsantrasyonunun (y-ekseni), CD konsantrasyonuna (x-ekseni) karşı grafiğe geçirilmesiyle faz çözünürlük grafiği çizilir.

Bu grafikler A ve B olmak üzere iki türdür (Del Valle, 2004). Şekil 1.9’da faz çözünürlük grafiği gösterilmektedir.



Şekil 1.9 Faz-çözünürlük grafiği (Denli, 2003)

Çözünen bir kompleks oluşursa A tipi, çözünürlüğü düşük ise B tipi faz çözünürlük izotermi görülür (Szejtli, 1994). A tipi diyagramlar çözünür kompleks oluşumunu gösterirken, B tipi diyagramlar düşük çözünürlüğe sahip kompleks oluşumunu gösterir (Del Vale, 2004).

B_s tipi grafikler sınırlı çözünürlüğe sahip komplekslerin; B_i tipi ise hiç çözünmeyen komplekslerin oluşumuna işaretler. B tipi grafiklerde substrat ve ligand arasındaki kompleks oluşumuna bağlı olarak çözünürlük artmaktadır. Belirli bir noktadan sonra kompleks maximum çözünürlüğe ulaşmakta daha fazla CD ilavesi ile çözünürlükte bir artış görülmemektedir. Daha sonra kompleksin çökmeye başladığı bu tip grafikler ise B_s tip olarak adlandırılır. B_i tipi diyagramda ise başlangıçtaki artış kaydedilemez çünkü içerik kompleksi tamamen çözünmez.

Çalışılan CD konsantrasyon aralığında kompleksin çözünürlük sınırına ulaşılmazsa A tipi izotermi söz konusudur. A_L tipinde kompleks bileşiğin çözünürlüğü CD konsantrasyonuna bağlı olarak doğrusal bir artış gösterir. A_P tipinde ise doğrusallıktan pozitif bir sapma söz konusudur ve kompleksin stokiyometrisinde devamlı bir artış olur. A_N tipinde sistem daha karmaşık bir hal alarak kesin olarak açıklanamamakla birlikte doğrusallıktan negatif bir sapma görülür. Bu durum misafir molekülün miktarının artışıyla çözücü-çözünen etkileşiminde bir değişimi veya her ikisini de gösterir (Del Vale, 2004).

1:1 kompleksi için kompleks stabilite sabitinin K_{1:1} değerleri grafiğin başlangıç doğrusal bölümünün eğim ve kesişiminden hesaplanabilir;

$$K_{1:1} = \frac{(S_t - S_0)}{S_0\{[CD]_t - (S_t - S_0)\}} = \frac{\tan \alpha}{S_0(1 - \tan \alpha)} = \frac{\text{Eğim}}{S_0(1 - \text{Eğim})}$$

K_{1:1} : Oluşum stabilite sabiti

S : Substrat, Misafir molekül

CD : Siklodekstrin, Ev sahibi molekül

S_t : Toplam çözünmüş etken madde konsantrasyonu

CD_t : İlave edilen CD konsantrasyonu

S_0 : Etken maddenin sudaki çözünürlüğü

Bu sabitin büyük olması oluşan ürünün stabilitesi yönünden ve misafir molekülün CD boşluğuna uyum göstermesi açısından önem kazanmaktadır. Ancak, misafir molekülün boşluğu kolayca terk ederek absorblanabilmesi için de çok büyük olmaması gerekmektedir (Lach, 1964).

1.3.3.4 İnklüzyon Kompleksleri Hazırlama Yöntemleri

1.3.3.4.1 Yoğurma Yöntemi. Bu yöntem suda az çözünen misafir moleküller için kullanılmaktadır. CD ve misafir molekülün fiziksel karışımı üzerine 1:1 oranında su: organik çözücü karışımı eklenerek homojen-viskoz bir pat kıvamına getirilir. Çözücü karışımı uçuncaya kadar yoğrulur. Yoğurma işlemi el ile havanda yapılabileceği gibi, bu işlem özel yoğurma cihazlarında da gerçekleştirilebilmektedir. İşlemin kısa sürmesi basit, ucuz, az miktarda çözünen kullanılması ve kompleks oluşumunda çok iyi bir verim

oluşturması açısından avantajlı, oluşan CD içerik bileşiğinin düşük kristaliniteye sahip olması açısından dezavantaj oluşturabilir (Del Vale, 2004).

1.3.3.4.2 Çözelti İçerisinde Siklodekstrin Kompleksleri'nin Hazırlanması. Bu yöntem suda çözünen misafir maddeler için uygundur. Siklodekstrinin sıcak sulu çözeltisi üzerine etken madde ilave edilerek, karışım içerik bileşiği çökene kadar karıştırılmakta, çökmenin olmadığı durumlarda içerik bileşiği parçalanmıyorsa, ortam soğutularak çökme sağlanmaktadır (Erkan, 2008).

1.3.3.4.3 Birlikte Çöktürme Yöntemi. Laboratuvarlarda en yaygın kullanılan yöntemdir. Organik madde içinde çözünmüş konuk maddenin sıcak çözeltisi, su içinde çözünmüş siklodekstrin çözeltisine yavaş yavaş ilave edilir ve bu işlem sırasında siklodekstrin çözeltisi sürekli karıştırılır. Siklodekstrin ile misafir molekül

arasında kompleksleşme gerçekleşir ve oluşan kompleks çöker. Çökelti, kaptan kaba aktarma, santrifüjleme ve filtrasyon ile ayrılabilir. Çökelti az miktarda su ile veya etil alkol, metanol, asetat gibi diğer suyla karışabilen solventler ile yıkanabilir (Erkan, 2008). Bu yöntemle oluşan içerik yüksek saflık ve kristal yapıda olması ile avantaj sağlarken, fazla miktarda hazırlanması siklodekstrinin sınırlı suda çözünürlüğü nedeniyle büyük hacimlerde su kullanılması dezavantaj oluşturmaktadır. Ayrıca tank kapasitesi, ısıtma ve soğutma için geçen zaman ve enerji önemli gider faktörleridir (Del Valle, 2004).

1.3.3.4.4 Katı Fazda Kompleks Oluşturma. Siklodekstrin ve misafir maddenin havanda öğütülmesiyle oluşturulmaktadır (Erkan, 2008). Bu yöntem ağızda dağılan tabletin kötü tadının maskelenmesinde veya verilen bileşiğin çözünürlük problemlerinin giderilmesinde faydalı olabilir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı, bazen stabil olmayan kristal komplekslerin oluşması ve depolama esnasında tekrar kristalize olabilmeleridir, bu nedenle oluşan kompleksler nemden korunmalıdır (Nakai, 1978).

1.3.3.4.5 Püskürterek ve Dondurarak Kurutma Yöntemi. Misafir molekülün yeterli miktarı organik çözücüdeki çözeltisi ile CD' in sudaki çözeltisi karıştırılır, dondurarak kurutma yönteminde çözelti soğutularak dondurulur (-40 °C) ve vakum altında kurutularak içerik kompleksi hazırlanırken; püskürterek kurutma yönteminde ise karışım berrak bir çözelti elde edilinceye kadar ısıtılır (≈ 64 °C), daha sonra bir kurutma hava odası içinde bir rotasyonel atomizer başlığından püskürtülerek kompleks hazırlanır. Cihazın iç ve dış sıcaklıkları, pompalama hızı önemli parametrelerdir (Fukuda, 1986). Her iki yöntem de hızlıdır. Oluşan içerik kompleksinin partikül büyüklüğünün kontrol edilmesi, oluşan tozun yüksek verimde olması gibi avantajları, düşük saflıkta içerik kompleksi oluşma riski ve genellikle amorf içerik bileşiğinin meydana gelmesinden dezavantajları vardır (Erkan, 2008).

1.3.3.4.6 Nötralizasyon Yöntemi. Bazik misafir moleküller asidik bir çözeltide, asidik misafir moleküller ise bazik bir çözeltide çözündürülür. Tümü çözündükten sonra, siklodekstrin sürekli karıştırılarak çözeltiye ilave edilir. Bu nedenle, berrak bir

çözelti oluşturuncaya kadar karıştırılır. Elde edilen berrak çözeltinin pH'ı değiştirilerek molekülün suda çözünürlüğü azaltılır. Böylece kompleksleşme gerçekleştirilir. Elde edilen katı kompleks santrifuj ve filtrasyon ile çözücünden ayrılır (Duchene, 1990).

1.3.3.5 *İnklüzyon Komplekslerinin Analizi*

CD ve misafir molekülünün çözelti, süspansiyon veya pat halinde karıştırılmasıyla elde edilen mikrokristal tozun gerçek, homojen içerik kompleksi olduğu analiz yapılmadan garanti edilemez.

- Üründeki misafir molekülün içeriği,
- Misafir molekülün CD boşluğuna katılıp katılmadığı,
- Kompleksleşmiş ve kompleksleşmemiş misafir molekülün miktar veya oranı belirlenmelidir (Çelebi, 1987).

1.3.3.5.1 X-ışını Kırınımı Yöntemi (XRD). Bu yöntem inklüzyon kompleksi oluşumunun tayininde en çok kullanılan yöntemdir. X ışını ışık gibi elektromanyetik dalga karakterindedir. X ışını kaynaktan belli bir açıyla toz maddeler üzerine düşürülürse maddenin kristal yapısına göre kırılıma uğrayarak, maddenin durumuna ilişkin ve bir dedektör tarafından algılanabilen yükseklikte pikler verir. Inklüzyon bileşiği oluşmuşsa, saf maddelerinkinden farklılık gösteriyorsa yani bileşenlerin karakteristik pikleri kaybolmuş ve yenileri ortaya çıkmış ise içerik bileşiklerinin elde edildiği anlaşılır. Oluşan içerik bileşikleri daha çok amorf yapı göstermektedir. Kristal yapıya ait kırınım sonucu dedektörlerle algılanabilen inişli, çıkışlı eğriler, incelenen poliamorf, amorf ve kristal madde için karakteristiktirler (Çelebi, 1987).

1.3.3.5.2 Termal Analiz Yöntemleri. Termal analiz, kontrollü bir ısıtma programına tabi tutulan bir maddenin veya tepkime ürününün fiziksel bir özelliğinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniktir Sıcaklığa bağlı olarak madde içinde fiziksel ve kimyasal hal değişimleri olabilir. Bu hal değişimleri ya ısı alan yani endotermik yada ısı veren yani ekzotermik nitelik taşımaktadır (Sarıkaya, 1993). Bu

yöntemlerin başlıcaları termogravimetri (TGA), diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ve diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemleridir. Termal yöntemler, sıcaklık ile sistemin, reaksiyon ısısı veya hacim değişmesi gibi özellikleri arasındaki dinamik ilişkinin ölçümüne dayanmaktadır. Bu yöntemler kullanılarak sadece erime ve kaynama noktası CD'in termal bozunma aralığının altında olan veya 60-250 °C'de uçucu olan misafir moleküllere sahip moleküllerle çalışılabilir (Szejtli, 1994).

Bir termal tekniğin termoanalitik olarak kabul edilebilmesi için aşağıdaki şartları yerine getirme zorunluluğu vardır:

- Fiziksel bir özellik ölçülmelidir,
- Ölçüm, doğrudan veya dolaylı olarak sıcaklığın bir fonksiyonu şeklinde ifade edilmelidir,
- Ölçüm, kontrollü bir sıcaklık programı ile gerçekleştirilmelidir.

Diferansiyel Termal Analiz (DTA), termal analiz yöntemleri içinde en eski olan yöntemidir. Bu yöntemde bir kimyasal sistem tarafından absorblanan veya dışarı verilen ısı, bu sistem ile inert bir referans bileşik arasındaki sıcaklık farkı ölçülerek tayin edilir. Gerek sistemin gerekse inert referansın sıcaklıkları sabit bir hızda arttırılmaktadır (Şenel, 1992). DTA ile elde edilen pikler genel olarak ısı alan (endotermik) veya ısı veren (ekzotermik) reaksiyonlar göstermektedir. DTA yönteminde, örnek ve referans maddeleri aynı fırın içinde ayrı kaplara konur. Kaplar çoğunlukla platinden yapılmıştır ve birbirlerine mümkün olduğu kadar yakın yerleştirilir. Sıcaklıklar örnek kaplarına yakın yerleştirilmiş termoçiftler ile izlenir. Referans malzeme herhangi bir malzeme olabilir. Ancak verilen sıcaklık programında herhangi bir dönüşüme uğramaması gerekmektedir (Bauer 1978). DTA eğrileri hem nitel hem de nicel analize uygundur. Piklerin hangi sıcaklıkta gözlemlendiği ve şekli örneğin bileşiminin tayininde kullanılır. Pik alanı ise tepkime ısısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır (Yıldız, 1993).

Kreaz ve ark. (2006), tarafından yapılan çalışmada furosemid ve β -CD türevleriyle hazırlanan kompleksler değişik termal analiz metodlarıyla karakterize edilmiştir.

Veiga ve ark. (2004), bazı CD türevlerini, Bettinetti ve ark., ise α -, β -, γ - CD'leri termal analiz yöntemlerini kullanarak karakterize etmişlerdir.

Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC), içerik kompleksi oluşumunun anlaşılmasında kullanılan termoanalitik bir yöntemdir. DSC malzeme hakkında daha zengin bilgi edinmek amacıyla kullanılan bu metot hızlı ve kolay bir şekilde analiz yapabilen çok yaygın kullanım alanına sahip bir termal tekniktir. Moleküler kapsüllemenin başarılı olup olmadığını gösterir. CD'ler genellikle 100 °C'nin altında su kaybederler ve 250 °C'nin üzerinde dekompoze olurlar. Bu nedenle DSC yöntemi, kristalize etken madde 120-250 °C sıcaklık aralığında eriyorsa kullanılabilir (Worthington, 2002). DSC de, örneğe ve referans maddeye sürekli ve sabit hızda artan sıcaklık uygulanmaktadır. Burada birbiri ile eşdeğer ısı veren iki ayrı ısıtıcı ile ısıtılan örnek ve referansı aynı sıcaklıkta tutmak için örnek veya referans maddeye ısı eklenmektedir. Kaydedilen bu ısı, örnekte oluşan endotermik ya da ekzotermik reaksiyonlar sonucu kazanılan veya kaybedilen ısıyı kompanse etmektedir. Termogramlarda temel çizginin altında görülen minimalar endotermik, üzerinde görülen maksimalar da ekzotermik pik adını almaktadır. Diferansiyel termogramların pik alanları kütlesine, kimyasal veya fiziksel olayın entalpisine maddenin ısı iletkenlik ve ısı dağılım faktörlerine bağlıdır (Şenel, 1994). DSC sistemlerinin ortam sıcaklığı başlangıçta 30 °C civarındadır. Genel olarak termal analizin yaygın olarak kullanılan tarama hızı 10 °C/dk' dır. Ancak ticari olarak kullanılan aygıtlarda çalışma bölgesi 0.001-500°C/dk arasında olabilir. Tarama hızı aralığı hassasiyet, sıcaklık ayarı, kararlılık, analiz zamanı, hal değişim faktörlerine göre değişiklik gösterebilir. Saf gaz olarak çok yaygın kullanılan inert atmosfer sağlamak ve numunenin oksitlenmesini engellemek için nitrojen en uygun seçimdir. Helyum, oksijen ve nitrojenin sıvı olduğu çok düşük sıcaklıklarda çalışabilmeye olanak sağlar ve hızlı tarama DSC çalışmalarında kullanılır. Argon gibi gazlar 600 °C üzeri sıcaklıklardaki çalışmalarda faydalıdır (Worthington, 2002).

Termogravimetri (TGA) de, herhangi bir madde kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulurken, sıcaklığın fonksiyonu olarak ağırlığının ölçülmesine dayanan bir

tekniktir. Isıtma işlemi sabit sıcaklıkta yapılabilirdi gibi, sıcaklık zamanla lineer olarak değiştirilerek de yapılabilir. Sıcaklık programının seçimi numune hakkında istenen bilgiye dayalıdır. Genellikle termogravimetri, maddenin bazı fiziksel parametrelerini, sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçer. Termogravimetri tekniğinde, örnek ısıtılarak bir termobalans yardımıyla ağırlığındaki değişim ölçülür; bu değişim sıcaklığa karşı kaydedilerek, ‘ağırlık kaybı eğrileri’ veya ‘termogram’ denilen grafikler elde edilir. TGA eğrilerinde genellikle üç bölge vardır: Ağırlık artış bölgesi, ağırlık azalma bölgesi ve ağırlığın sabit kaldığı yatay bölge. Termoanalitik uygulama açısından, özellikle de bir bileşiğin stabilitesi kontrol edilirken, TGA eğrilerindeki yatay bölgeler en önemli kısımlardır. Bu teknikte yorumlanabilir bilgi edinebilmek için numunenin çeşitli fiziksel ve kimyasal prosesler sonucu oluşan bir ürün içermesi gerekmektedir (Daniels 1973). Örneğin, uçucu bileşenlerin buharlaşması, kuruma, gaz emilimi ya da buharlaşması vb., hava ya da oksijen ortamında metalin oksitlenmesi inert gaz bulunan ortamlarda termal bozunma, organik bileşikler. Birçok TGA üniteleri vakum altında ve çeşitli atmosfer şartlarında çalışmak üzere dizayn edilmişlerdir. En önemli parçalarından biri olan yüksek hassasiyetli terazileri 1µg’a kadar olan değişiklikleri tespit edebilmektedir (Speyer 1992).

1.3.3.5.3 Nükleer Magnetik Rezonans (NMR). İçerik bileşiklerinin tayininde kullanılan en önemli yöntemlerdendir. CD’in ve etken maddenin belirli yerlerinin manyetik alanda verdiği sinyallerin değişmelerinden CD ile etken madde arasındaki etkileşimin olduğu yerler saptanabilmektedir. Bu nedenle NMR spektroskopisinde ev sahibi-misafir molekülün bağlanma yerleri boyunca olan etkileşimler önemlidir. Yapılan çalışmalarda proton-nükleer manyetik rezonans (^1H -NMR) ve katı numuneler için kullanılan karbon-13 nükleer manyetik rezonans (^{13}C -NMR) analizleri ile kompleks oluşumu gösterilmiştir. Bu teknikle bazı misafir moleküller azo boyalarına uygulanmıştır (Akçakoca, 2006).

1.3.3.5.4 Kromatografik Yöntemler. Kromatografi, bir karışımda bulunan maddelerin, biri sabit diğeri hareketli faz olmak üzere birbirleriyle karışmayan iki fazlı bir sistemde ayrılması ve saflaştırılması yöntemidir. Yöntem karışımın

gözenekli bir ortamda, hareketli bir çözücü etkisiyle, karışım bileşenlerinin farklı hareketleri sonucu birbirinden ayrılması olgusuna dayanır. Hareket eden faza hareketli faz, bahsedilen gözenekli ortama ise adsorban veya sabit faz denir. Kromatografi yardımıyla başka metotlarla birbirinden ayrılmaları çok zor ve hatta imkânsız olan maddeleri saf olarak ayırmak mümkündür. Kimyasal bileşik karışımlarını ayırmak ve arıtmak için, analitik kimyacıların kullandıkları iki önemli teknik vardır: damıtma ve kromatografi. Damıtma, farklı sıcaklıklarda kaynayan bileşikleri ayırır. Birçok karışımın bileşenleri ısıtıldıkları zaman bozulurlar, bazıları aynı sıcaklıkta kaynar, bir bölümü de çok küçük miktarlarda bulunur. Bu nedenle, karışımların, sıvılardaki çözünürlüklerinden ya da katı maddelerin yüzeylerine tutunma farklılıklarından yararlanarak ayrılmasını sağlayan kromatografi geliştirilmiştir. Bu yöntemler daha çok uçucu maddeler için kullanılmaktadır. Kompleks, bir çözücüde dayanıklı ise ince tabaka kromatografisi uygulanabilmektedir. Sıvı kromatografisi misafir molekülün minimum miktarı kullanılınca oluşan siklodekstrin komplekslerinin stabilite sabitlerini tayin etmek içinde kullanılır (Synder, 1997). Head space gaz kromatografisi uçucu bileşikler için kullanılan özel bir yöntemdir. Karmaşık form altında olan bileşiklerin uçuculuğunu azaltmak ve kompleks oluşturması bu yöntem ile ispat edilebilir.

1.3.3.5.5 Spektrofotometrik Yöntemler. Spektroskopi, elektromanyetik dalga (enerji) ile maddenin etkileşmesini inceleyen bir bilim dalıdır. Söz konusu madde, çekirdek, atom veya molekül olabilir. Spektroskopinin çalışma alanları atomlar, moleküller veya iyonlar tarafından soğurulan, salınan radyasyonun ve ilgili kimyasal türlerin enerji düzeylerindeki değişimlerin gözlenmesidir. Spektroskopik yöntem ile maddenin yapısını, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek ve nitel ya da nicel analizler yapmak mümkündür (Skoog, 1998). Bir madde üzerine düşürülen çeşitli dalga boylarından (UV ışınlarından radyo dalgalarına kadar) ancak bazılarını soğurur. Maddenin bu özelliğinden yararlanılarak yapısı, konsantrasyonu ve benzeri özellikleri tayin edilebilir. Bunun için madde üzerine, dalga boyu 110 nm'den 3000 nm'ye kadar değişen ışınlar düşürülür. Bütün bu dalga boylarını tespit edecek tek bir cihaz yapmak mümkün olmadığından, belirli dalga boyları arasında çalışan cihazlar geliştirilmiştir. 110–1000 nm dalga boylarındaki ışınlar ile çalışan cihazlara UV ve

görünür alan, 2500–25000 nm dalga boylarında çalışan cihazlara IR ve dalga boyları yüzlerce metre kadar değişen radyo dalgalarıyla çalışan cihazlara da NMR cihazları denir. Bu cihazların geçerli oldukları alan spektroskopilerine de sırasıyla UV ve görünür, IR ve NMR spektroskopileri denir. Ultraviyole (UV), kızılötesi spektroskopisi (IR) ve florasan spektroskopileri inklüzyon kompleksi oluşup oluşmadığını tayin etmek için uygun yöntemlerdir. Bir etken maddenin siklodekstrinle etkileşme ve bağlanma durumları UV ve görünür bölge spektrumları piklerin kaymalarından anlaşılabilir. Her ne kadar misafir molekülü içeren UV spektrumlarında küçük kaymalar gözlemlense de bu yöntem içerik bileşiklerinin tayininde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. IR spektroskopisi kullanılarak karbonil grubu taşıyan misafir içeren CD kompleksinin tayinine ait çalışmalar literatürde bulunmaktadır (Mura, 1999).

1.3.3.5.6 Yüzey Analiz Tekniği (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS)). Atom fiziği alanındaki gelişmeler beraberinde uygun cihazların geliştirilmesini harekete geçirdi. Bunlardan bir tanesi, fiziğin ve kimyanın farklı alanlarında sık kullanılan m ve q değerine bağlı uçuş zamanlı kütle spektrometresidir (ToF-SIMS). İlk lineer ToF-SIMS ile alınan kütle spektrumunun Cameron tarafından 1948 yılında yayınlanmasının ardından, Hays ve arkadaşları manyetik alan yardımıyla ToF-SIMS kullanarak birçok temel elementin kütle ölçümünü gerçekleştirmişlerdir (Hays, 1951). Wiley ve McLaren (1955) tarafından moleküllerin ve gazların kütle analizi için geliştirilen spektrometre, atom fiziğinde en yaygın olarak kullanılan spektrometrelerden biridir. ToF-SIMS yüzey karakterizasyonu için kullanılan bir teknolojidir. Spektrometre iki aşamalı iyonlaştırıcı – hızlandırıcı ve serbest uçuş bölgelerini içermektedir. Bu teknoloji ile ikincil atom ya da molekül parçaları üreten materyalin yüzeyine birincil iyon zayıf enerji ışını püskürtülerek kullanılır. Primer iyonlarının zayıf enerjilerinden dolayı, ToF-SIMS yumuşak bir iyonizasyon yöntemidir ve en uç yüzeylerin bile analiz edilmesini sağlar (Ripoll, 2002).

Kütle spektrometresinin çözünürlüğünü (m/z) sınırlandıran temel etkiler; başlangıçtaki iyonların uzaysal ve hız dağılımıdır. Wiley - McLaren sistemi ilk etkiyi

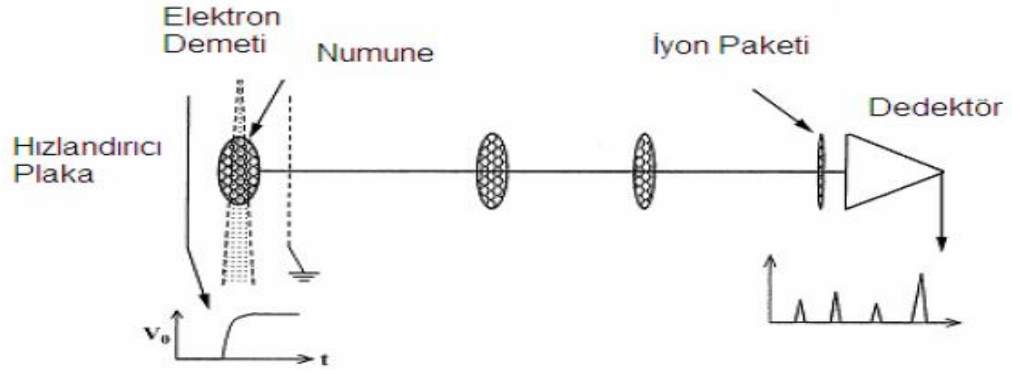
telafi etmektedir, fakat hız dağılımını telafi etmemektedir. Spektrometrenin kütle çözünürlüğü (m/z) ≈ 1000 civarındadır. Bu tür spektrometrelere zaman içinde birçok yenilikler eklenmiştir, fakat genel performans ve prensipler temelde aynıdır (Conover, 1989). Çözünürlüğün sınırlı olmasına rağmen spektrometrenin oldukça ucuz maliyetle yapılması büyük avantaj oluşturmaktadır.

İkincil iyon kütle spektroskopisi (SIMS), numuneleri birkaç keV enerjili odaklanmış birincil iyon ışını ile püskürtülüp, numunelerin yüzeyinden yayılan ikincil iyonları analiz ederek katı yüzeyler hakkında elementel ve moleküler bilgi elde edilmesini sağlayan çok hassas yüzey analitik tekniğidir. Yüzeyden yayılan ikincil iyonlar kütle spektrometresiyle analiz edilir. ToF-SIMS sadece yüzey analizi için değil aynı zamanda yüzey derinlik analizi için de kullanılmaktadır (Ripoll, 2010).

Milani ve de Heer'in geliştirdikleri sistem ise geometri olarak Wiley – McLaren sisteminin geometrisine benzemektedir. Bununla beraber iyonlaştırma – hızlandırma bölgesi bir serbest alan bölgesi içermektedir. Bu sistemle kütle çözünürlüğü (m/z) >1000 olarak elde edildi. Chandezon ve arkadaşları tarafından Wiley - McLaren geometrisi ile Milani ve de Heer yaklaşımı birleştirilerek yeni bir ToFMS yapıldı (Chandezon, 1994). Bu yaklaşım çözünürlük değerini iyileştirirken, iyonların başlangıç hız dağılımını telafi edememektedir.

Kütle spektroskopisi ile moleküllerin kütlelerini belirlemek için (kütle/yük) m/z oranları tespit edilir.

$$\frac{m}{z} = \frac{\text{kütle(molekül kütle)} }{\text{yük}(+)}$$



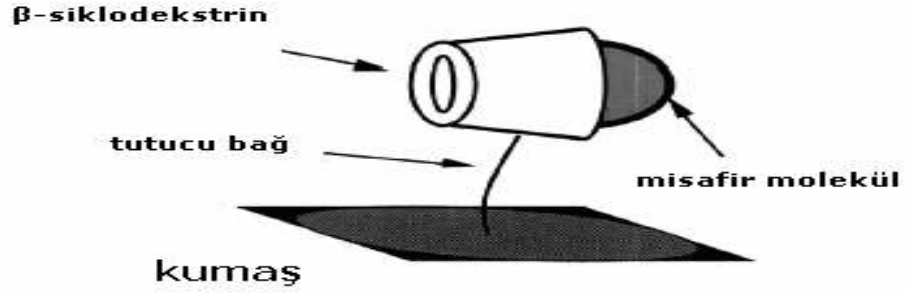
Şekil 1.10 Lineer ToF-SIMS (Wiley ve Mc Laren, 1955)



Şekil 1.11 İkincil iyon kütle spektrometrisi

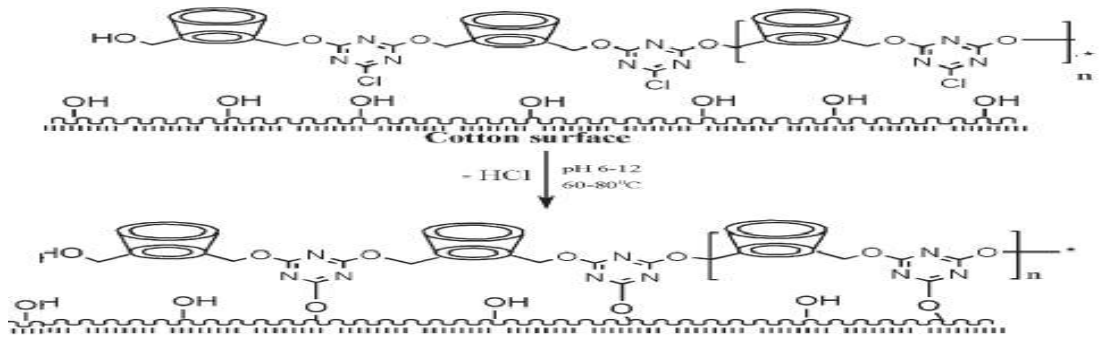
1.3.3.6 β -Siklodekstrinlerin Tekstil Yüzeyine Uygulanması

Siklodekstrinler selüloz makro moleküllerine ve protein liflerine hidroksil grupları yoluyla bağlanmaktadır. Sentetik liflerin yüzeyinde siklodekstrinlerin bağlanmasını sağlayacak gruplar bulunmamaktadır. Siklodekstrinleri lif yüzeyine bağlamak için ya reaksiyona girebilecek gruplar oluşturulmalı ya da çapraz bağlayıcı kullanılmalıdır. Lif ile siklodekstrin arasındaki bağın, yıkama gibi kullanım sırasında oluşabilecek zorlayıcı etmenlere karşı dayanıklı olması gerekmektedir.



Şekil 1.12 β-siklodekstrinin kumaş yüzeyine bağlanması (Erkan, 2008)

Siklodekstrinler, lif üzerine üç yöntemle bağlanabilmektedir. Bu üç yöntem: tekstil yüzeyini modifiye ederek, siklodekstrini modifiye ederek ve çapraz bağlayıcı veya köprü grubu kullanarak bağlayabilmektir (Erkan, 2008).



Şekil 1.13 β-siklodekstrinin pamuklu kumaş yüzeyine bağlanması (Ripoll, 2010)

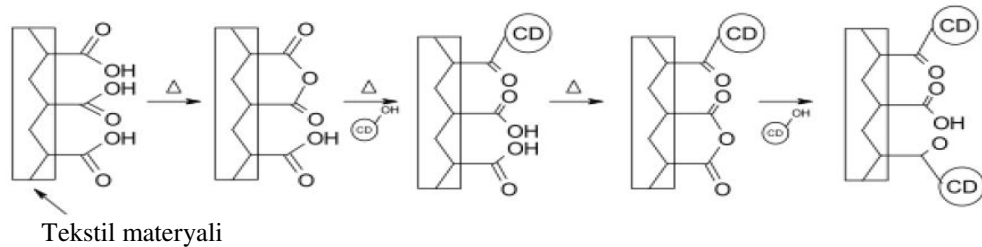
1.3.3.6.1 Tekstil Yüzeyinin Modifiye Edilmesi ile Aplikasyon. Tekstil yüzeyi çeşitli yöntemlerle aşılansarak epoksi grupları oluşturulur. Bu epoksi grupları siklodekstrin bünyesindeki OH grupları ile reaksiyona girebilmektedir.

1.3.3.6.2 Siklodekstrinin Modifiye Edilmesi İle Aplikasyon. Siklodekstrinin hidroksil grupları ve selülozun hidroksil gruplarıyla reaksiyona girebilen reaktif gruplar bağlayarak gerçekleştirilir. Ticari olarak da piyasada bulunabilen monoklortriazin-β-siklodekstrin (4-klorür-6-hidroksi-S-triazin-2-yl-β-siklodekstrin - MCT-β-CD) bu gruba örnek verilebilir. Monoklortriazin β-siklodekstrin, yapısında bulunan elektron

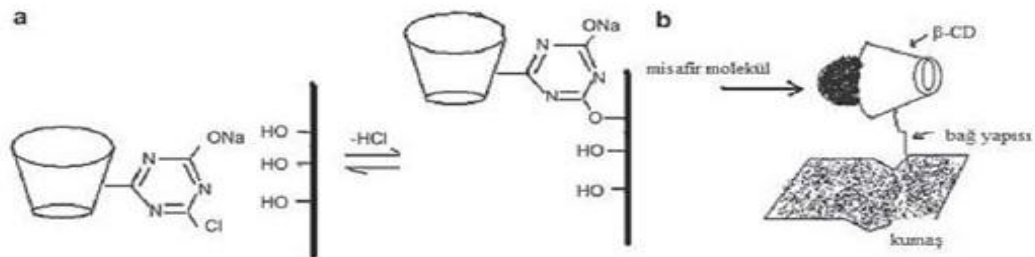
seven gruba bağlı halojenlerin, selüloz makromoleküllerindeki Sel- O- gruplar ile nükleofilik adisyon-eliminasyon (heteroaromatik) substitusyon mekanizmasına göre yer değiştirmesi sonucunda selüloza bağlanmaktadır.

Monoklortriazin β -siklodekstrin, β -siklodekstrininin NaOH varlığında 0-5 °C de sulu ortamda siyanürik klorür ile kondenzasyonu sonucunda elde edilir. Monoklortriazin β -siklodekstrin, tekstil materyallerine asidik veya bazik ortamda aktarılabilir. Asidik monoklortriazin β -siklodekstrin flotteleri için pH 4-5, bazik flotteler içinse pH 10-11 arasındır. Tekstil materyali içerisinde MCT- β -CD çözeltisi bulunan fulardda emdirilir, ardından sıkma yapılarak buharlayıcıya aktarılır. Buharlayıcıda 150 °C de 5 dakika fikse edilir (Erkan, 2008).

1.3.3.6.3 Siklodekstrinin Bir Çapraz Bağlayıcı ya da Köprü Grubu Kullanarak Tekstil Yüzeyine Bağlanması. Siklodekstrinlerin dış yüzeyinde ve selülozda bulunan OH grupları bir çapraz bağlayıcı (Melamin üre, polikarboksilik asitler(BTCA) vb.) ile tekstil yüzeyine bağlanabilmektedir (Erkan, 2008).



Şekil 1.14 Polikarboksilik asit ve siklodekstrin arasındaki reaksiyon (Ripoll, 2010)



Şekil 1.15 a) Selülozik lif üzerine MCT- β -CD' nin yerleşmesi b) Tekstil yüzeyi üzerine yerleşen ev sahibi misafir inklüzyon kompleksi (Şengöz, 2002)

Martel ve ark. (2002), 1,2,3,4 bütantetrakarboksilik asit, sitrik asit ve poliakrilik asit kullanarak çeşitli siklodekstrin türevlerini bir ağ oluşturarak fiziksel olarak poliestер kumaş üzerine applike etmişlerdir.

1.3.4 Siklodekstrinlerin Tekstilde Kullanım Alanları

Siklodekstrinlerin parfüm veya koku veren maddeler ile kompleks oluşturduğu ve bu şekilde koku maddelerinin özelliklerini kaybetmeden uzun bir süre kompleks içinde bulunabildikleri bilinmektedir. Bu kompleks yapılmış organik bileşikler sadece nem ile temas ettiği zaman serbest bırakılmaktadır. Bu şekilde siklodekstrin kompleksleri kullanarak yeni yıkanmış mamullerin kurutulması esnasında mamullere, ferah ve temiz bir koku eklemek mümkündür (Singh, 2002).

Cognis firmasının üretmiş olduğu Cyclofresh™ kötü kokuları daha oluşmadan önlemektedir. Bunu da deride kötü kokuya neden olan teri önleme özelliği ile yapmaktadır. Buradaki mekanizma nişastadan alınan dairesel glikoz molekülleri olan siklodekstrine dayanmaktadır. Bu depolama özelliğini optimum şekilde kullanabilmek için Cyclofresh™ siklodekstrini iki amaçla kullanır: Birincisi güzel kokuları daha sonra açığa vermek için depolamak, ikincisi ise terin rahatsız edici koku salgılamasına neden olan organik molekülleri alıkoymaktır. Cyclofresh™ ile işlem görmüş kumaş yıkandığında üzerindeki nemi kullanılan yıkama deterjanı ve yumuşatıcının kokusu ile değişir. Bunun nedeni siklodekstrinin güzel koku molekülleri ile doğal bir reaksiyona girmesidir. Böylece her yıkama sonrası kumaş yenilenmiş güzel bir kokuya sahip olmaktadır. Güzel koku yayması istenen her türlü tekstilde kullanılabilir olmasıyla perdelerde, yatak örtülerinde çok sık yıkama gereksinimi duyulmayan ev tekstillerinde kullanım alanı bulmaktadır. Bunun nedeni ise Cyclofresh™'nin 4-5 yıkamaya kadar dayanıklı olup, daha sonra bu özelliğini yitirmesidir (www.cognis.com).

Kumaşa applike edilen siklodekstrinlerin, ter ve sigara gibi istenmeyen kokuları maskelediği ayrıca kumaş boyamada kullanılarak boyanın kumaş tarafından alımını arttırdığı ve atık sudaki boya miktarını da azalttığı açıklanmıştır (Singh, 2002).

Siklodekstrin boşluğu içine hapsedilmiş koku veren uçucu yağlar kurutucu içindeki nem ile açığa çıkacaktır. Siklodekstrinlerin parfüm ve koku maddeleri ile yaptıkları kompleksler uzun bir süre boyunca stabilitesini korumaktadır ve bu özelliğinden ötürü yıkama maddelerinde ve bakım ürünlerinde de kullanılabilir. Diğer yandan istenmeyen kokular, siklodekstrinler yardımıyla tekstil mamullerinden uzaklaştırılabilir. Siklodekstrin çözeltisinin tekstil mamulü üzerine püskürtülerek applike edilmesi sonrasında koku kaynağı maddelerle kompleks oluşturmaktadır. Bu kompleksler ile tekstil mamulleri arasında herhangi bir etkileşim gerçekleşmemektedir. Bunun sonucu olarak da oluşan kompleks mekanik etkiyle mamulden uzaklaşacaktır. Örneğin halıların temizlenmesi sırasında katı kompleksler toz parçacıkları ile birlikte uzaklaştırılacaktır. Kokuya neden olan organik maddeler maskelenmeden mamulden uzaklaştırıldığı için siklodekstrin aplikasyonundan sonra tekstil mamulü tamamen kokudan arınmış olacaktır. Siklodekstrinler ve kompleksleri suda çözünürlüğe sahiptir ve tekstil mamulünden yıkama sonrası uzaklaştırılabilir (Buschmann, 2002). Siklodekstrinlerin bir diğer kullanım olanağı da farklı polimer yapılara siklodekstrinleri kalıcı olarak bağlamaktır. Bütün lifler için siklodekstrinlerin polimer yüzeyine fiksajı, boyama yöntemlerine benzer şekilde yapılmaktadır (Buschmann, 1998).

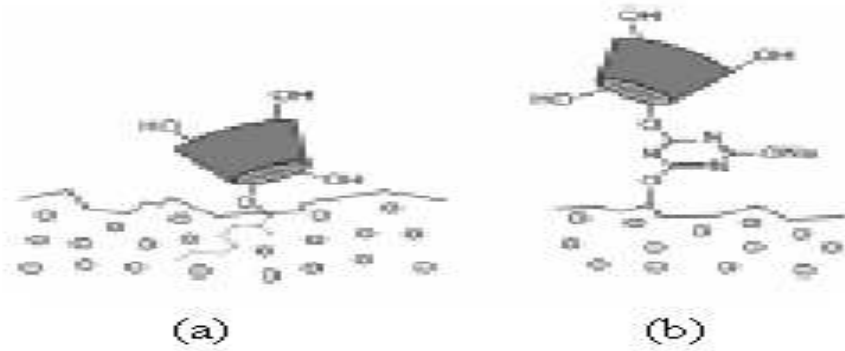
Tablo 1.4 Siklodekstrinlerin farklı lif yüzeylerine bağlanma şekilleri (Buschmann, 1998)

Fikse Biçimi	Lif Cinsi				
	Selüloz	Yün	PA	PET	PAC
Çapraz bağ yapıcı maddelerle	+	-	-	-	-
İyonik kuvvetlerle	-	+	+	-	+
Kovalent bağlarla	+	+	+	-	-
Van der Waals kuvvetleriyle	-	-	+	+	+

PET liflerine kalıcı fiksaj ancak uzun alkil zincirine veya başka hidrofobik gruplara sahip siklodekstrin türevleri ile mümkündür. Örneğin hidroksipropil-

hidroksiheksil- β -siklodekstrinde dispers boyamaya benzer şekilde, substitusyona uğramış siklodekstrinin hidrofobik kısmı camlaşma noktasının üzerindeki sıcaklıkta life nüfuz etmektedir. Polar siklodekstrin kısmı lif yüzeyinde kalmaktadır. Siklodekstrinin polar hidroksil grupları, molekülün kendisinin PET lifine migrasyonunu engellemektedir. (Şekil 1. 16 (a)).

Siklodekstrinleri selüloza kalıcı olarak bağlamak için buruşmazlık yüksek terbiyesinde kullanılan bağ yapıcı reçine ile life yapıştırmanın yanında reaktif veya substantif siklodekstrin türevleriyle reçine kullanılmasına gerek kalmadan da fiksaj mümkün olmaktadır.



Şekil 1.16 (a) hidrofobik grup içeren (b) reaktif grup içeren siklodekstrin türevleri polimer yüzeyine fiksajının şematik gösterimi (Wacker-Chemie GmbH)

Buschmann ve ark., (1991). β -siklodekstrini çapraz bağ ile selüloza bağlarken dimetilolüre ve katalizör ile mamule emdirme ve ardından kondenzasyona tabi tutma yöntemini kullanmıştır. Siklodekstrinin de tıpkı selülozda olduğu gibi hidroksil(-OH) grupları üzerinden reaksiyona girmesinden dolayı, dimetilolüre hem selülozik (-OH) grupları arasında hem de selülozun ve siklodekstrinin (-OH) grupları arasında reaksiyona girmektedir. Böylece mamule buruşmazlık özellikleri kazandırılırken aynı zamanda siklodekstrinlerin kompleks yapabilme özellikleri kaybolmadan life bağlanması sağlanmaktadır.

Siklodekstrinleri çapraz bağ yapan madde kullanmadan selüloza bağlamak, selüloza belirli bir substantivitesi olan veya selülozun hidroksil gruplarıyla nükleofil

substitusyon reaksiyonu vererek kovalent bağlanabilen siklodekstrin türevleri ile mümkün olmaktadır (Yurdakul, 2002).

Reaktif bir gruba sahip siklodekstrin türevleri (örneğin monoklortriazin grubu) selülozik liflerin hidroksil gruplarıyla reaksiyona girme özelliğine sahiptir.



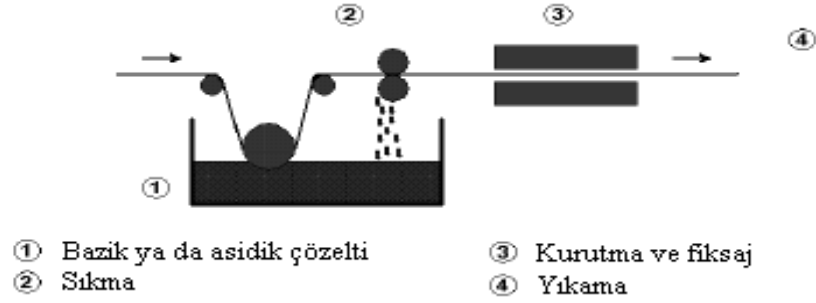
Şekil 1.17 Monoklortriazin-β-siklodekstrinin moleküler yapısı
(Wacker- Chemie GmbH)

Monoklortriazin-β-siklodekstrinin (MCT-β-CD) endüstriyel boyuttaki ilk üretimi Wacker Chemie GmbH firması tarafından yapılmıştır. Bu siklodekstrin türevi reaktif grup olarak yapısında pek çok reaktif boyarmaddede bulunan monoklortriazin grubuna sahiptir. Bu sayede nükleofilik gruplarla kalıcı olarak kovalent bağlar oluşturabilmektedir. Monoklortriazin-β-siklodekstrinin (MCT-β-CD) yapısı Şekil 1.17’de görülmektedir.

MCT-β-CD, siyanürik klorit ile β-siklodekstrin ve suyla basit ve efektif olarak hazırlanabilmektedir. Optimum substitüsyon derecesi 0,4’tür. Bu substitüsyon derecesi tekstil gibi yüzeylere fiksaj sonrasında yeterli bir kompleks yapma imkanı tanımaktadır. MCT-β-CD modifikasyonu için en uygun yüzeyler selülozik liflerden oluşan yüzeylerdir. Bunun yanında pamuk/poliüretan veya pamuk/poliamid gibi karışımların MCT-β-CD ile işlem sonucunda da oldukça iyi sonuçlar alınmaktadır.

MCT-β-CD’ nin selüloza çok düşük bir affinitesi vardır. Bu yüzden yüksek sıcaklıkta çektirme yöntemine göre applike etmek mümkün değildir. En uygun

aplikasyon yöntemi pad-termofiksaj'dır. MCT- β -CD sulu çözeltisi mamule emdirilir ve sıkılır. Şekil 1.18'de işlem adımları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.18 MCT- β -CD'nin tekstil mamülüne aplikasyonu (Wacker-Chemie GmbH)

Emdirme sonrası bir ön kurutma ardından kondenzasyon ve son olarak fikse olmayan MCT- β -CD'nin uzaklaştırılması için de yıkama yapılmaktadır.

1.3.5 Siklodekstrin ile İlgili Önceki Çalışmalar

Siklodekstrinler, molekül yapısı, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı endüstriyel anlamda birçok kullanım alanı bulmuştur. Özellikle misafir molekülünün çözünürlüğünün artırılmasında, ışığa, oksidasyona ve sıcaklığa karşı stabilize edilmesinde, istenmeyen etkilerin engellenmesinde, kontrollü salımın sağlanmasında kullanılmaktadır. Siklodekstrinlerle yapılan toksisite çalışmalarından oral, parenteral ve dermal olarak zararlı olmadıklarını göstermektedir. Uzun yıllardır eczacılık, kozmetik ve gıda endüstrisinde kullanılan siklodekstrinler, yukarıda bahsedilen özelliklerden dolayı son yıllarda tekstil endüstrisinde de önem kazanmaya başlamışlardır.

Siklodekstrinlerin kompleks oluşturma yetenekleri, flotte içerisinde istenmeyen atıkların uzaklaştırılmasında, boyama yardımcı maddesi olarak kullanılmasında ve bitim işlemleri maddesi olarak kullanılmasında benzersiz kullanım özellikleri kazandırmaktadır. Pamuk ve pamuk/poliester kumaşların dispers boyarmadde ile

baskısında, β veya α siklodekstrinlerle kumaşların muamele edilmesinin boya absorpsiyonunu arttırdığı gözlenmiştir (Szejtli, 2003).

Dihidroksiaseton bronzlaştırıcı madde olarak kullanılan bir maddedir. Bu madde sulu solüsyon içerisinde stabil değildir. Ayrıca daha da önemlisi hoş olmayan bir kokuya sahiptir, bu koku parfümle bile maskelenememektedir. Kötü koku siklodekstrin kompleksi ile önlenabilmektedir. Dihidroksiaseton maddesi siklodekstrin ile kompleks oluşturduğunda daha yavaş bir salım ile ciltte daha düzgün bir bronzlaşma meydana getirmektedir. Bu ürün piyasada Ultrasun Selftan® (Ultrasun) ve Self-Action Super Tan For Face® (Estee Lauder) markalarında kullanılmaktadır (Buschmann, Schollmeyer, 2002).

Savarino ve ark. (1999), siklodekstrinin PA 6,6 ve PA 6 mikroliflerinin boyanmasında kullanılmasının, siklodekstrin içeren boyamaların siklodekstrin içermeyen boyamalara göre renk düzgünlülüğünü 4 ila 10 kat arttırdığını, buna karşılık boya veriminde çok az değişikliğe yol açtığını belirtmişlerdir.

Siklodekstrinlerle işlem görmüş tekstil materyallerinde, fiziksel olarak fikse olmuş siklodekstrinler, ter ve ter ürünlerinin lif içerisine girmeden kolaylıkla uzaklaştırılmasını sağlamaktadırlar (Szejtli, 2003).

Selülozik, ipek ve sentetik kumaşları yıkamaya dayanıklı ve koku absorblayabilen kumaş haline getirmek için siklodekstrin ile formülize edilmiş deodorant ajanı aplike edilmiştir. Belirtilen kumaşları elde etmek için deodorant ajanı içeren çözelti hazırlanıp karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen bu deodorant tozdan % 0.04 çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiye alınan flotte (A_F) % 80 olacak şekilde emdirilip kurutulmuştur. Hazırlanan bu kumaş n-bütanoik asit, NH_3 ve trimetilamin için iyi absorpsiyon özelliği ve yıkamaya karşı iyi bir dayanım göstermiştir. Siklodekstrinlerle muamele edilmiş ve yıkamaya dayanıklı koku absorbe edebilen yün ve poliester kumaşlar üretilmiştir (Szejtli, 2003).

Ritter ve ark. (2002), pamuklu kumaşlar için reçine ve siklodekstrin içeren bir bitim işlemi geliştirmişlerdir. Geliştirilen bitim işlemi ter içerisindeki organik moleküllerin buhar basıncını düşürebilmektedir. Ayrıca bu bitim işleminin koku içerebileceği ve bitim işlemi sayesinde buhar basıncının düşürülebileceği, bu sayede zaman içerisinde koku salımı yapılabileceğini belirtmişlerdir.

Martel ve ark. (2002), sitrik asit, BTCA ve poliakrilik asitler kullanılarak siklodekstrin aplike edilmiş pamuk, yün ve poliester kumaşları, altı farklı koku veren uçucu yağ molekülü (β -citronellol, camphor, mentol, *cis*-jasmone, benzil asetat, geraniol) ve citronella yağı ile emdirmişlerdir. Koku yoğunluğu bir yıl boyunca test edilmiştir. Testler yıl boyunca düzenli aralıklarla deneklere koklatılarak gerçekleştirilmiştir. Denekler dörtten (çok güçlü koku) sıfıra (koku yok) kadar gösterge çizelgesi kullanarak kumaşları puanlamışlardır. İşlem görmüş birçok kumaşın bir yıl boyunca kokusunu koruduğu gözlenmiştir. Poliakrilik asidin, sitrik asit veya BTCA'ya göre daha az etkili olduğu gözlenmiştir. Siklodekstrinler arasında verimlilik kıyaslaması yapıldığında en verimli siklodekstrinin γ -siklodekstrin olduğunu, α -siklodekstrinin en az verimliliğe sahip olduğunu ve koku efektinin kalıcılığının kumaş üzerinde bulunan siklodekstrin konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Wang ve Chen (2004), BTCA kullanarak β -siklodekstrini selülozik life bağlamışlardır. Limon, sandal ağacı, yasemin, gül, lavanta ve biberiye yağlarını siklodekstrin aplike edilmiş life uygulamışlardır. 5 ile 30 gün arasında deneklere koku testleri yapmışlardır. Pamuklu kumaşa ait kopma uzaması, kopma dayanımı ve eğilme dayanımlarını incelemişlerdir. Kumaşın fiziksel özelliklerinin siklodekstrin varlığında çok değişmemekte olduğunu gözlemlemişlerdir.

Buschmann ve ark. (1990), poliesterin HT şartlarında dispers boyarmaddeler ile boyanmasında siklodekstrinlerin egaliz maddesi olarak kullanılabilirliğini incelemiştir. Poliester boyacılığında kullanılan dispers boyarmaddelerin en önemli karakteristik özellikleri, sulu çözeltilerde oldukça düşük bir çözünürlüğe sahip olmasıdır. Bu yüzden flottede yeterli 'moleküler dispers olmuş boyarmadde' elde

edebilmek için yüzey aktif maddeler gibi yardımcı maddeler kullanılmaktadır. Dispers bir boya çözeltisinde noniyonik yüzey aktif miseller, boyarmadde için depo görevi görmektedir. Siklodekstrinlerin boyama düzgünlüğüne katkısını incelemek için yapılan çalışmada molekül yapısı uygun dispers bir boyarmadde ile noniyonik tensid, β -siklodekstrin ve siklodekstrin ve lineer dekstrinlerin teknik karışımı ile PET iplik bobinleri boyanmıştır. Boyama sonrası bobinin belirli mesafelerinden iplik örnekleri alınarak spektrofotometre yardımıyla renkleri ölçülmüş ve renk farklılığı bobin çapının fonksiyonu olarak değerlendirilmiştir. Yardımcı maddesiz yapılan boyamada bobinin iç kısımlarında belirgin renk farklılığı tespit edilirken, siklodekstrin ve noniyonik tensid varlığında iç-dış renk farklılığının azaldığı görülmüş ve siklodekstrin ve lineer dekstrinlerin teknik karışımı ile sargı boyunca daha uniform bir boyama elde edilmiştir. Çalışma sonucunda siklodekstrinlerin ve halkasız lineer dekstrinlerin tekstil boyama proseslerinde yardımcı madde olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

Savarino ve ark. (2000), bir çalışmada farklı hidrofobik zincir uzunluğuna ve hidrofilik kısma (hidroksi veya glukosil grup) sahip bir grup azo dispers boyarmadde elde etmiş ve bunların boyama performanslarını sodyum dodesil sülfat (SDS), Brij 35, β -siklodekstrin ve metil- β -siklodekstrin varlığında değişik flotte oranlarında karşılaştırmıştır. β -siklodekstrinin ve metil- β -siklodekstrinin kompleks oluşturduğu boyarmaddelerle düşük flotte oranlarında bile uniform boyamalar elde edilebildiği belirtilmiştir.

Cramer (1987), bir veya daha fazla β -siklodekstrin molekülünün bir boyarmadde molekülü ile etkileşime girebildiğini belirtmiştir. β -siklodekstrin bir boyarmadde molekülü ile kompleks oluşturduğunda, siklodekstrin boşluğunun içindeki yüksek elektron yoğunluğunun, 'misafir' bileşiğin elektron sistemini harekete geçirdiğini öne sürmüştür. Bunun sonucu olarak boyarmaddenin görünür spektrumunda karakteristik değişiklikler olacaktır. Boyarmadde çözeltisinin siklodekstrin varlığında ve yokluğunda yapılan UV ve görünür bölge spektrofotometrik ölçümleri, siklodekstrin ile boyarmadde molekülü arasında etkileşim meydana gelip gelmediği hakkında bilgi vermektedir.

Yıkama işlemlerinde genel olarak siklodekstrinler mamül üzerine adsorbe olmuş yüzey aktiflerin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Bu etkinin boyanmış numunelerin yıkanmasında da benzer olup olmadığı ve boyama yıkama işlemlerinde kimyasal yapısı bilinen sekiz farklı direkt boyarmadde kullanılarak β -CD'lerin kimyasal yapısı üzerine etkisini incelemişlerdir (Yurdakul, 2002).

Siklodekstrinler gıda formülasyonlarında, aroma bileşiklerinin korunması ve taşınmasında kullanılmaktadırlar. Doğal ve yapay aroma maddelerinin siklodekstrinlerle kompleks oluşturması, aroma bileşiklerinin korunmasında uygulanan geleneksel kapsülleme yöntemine iyi bir alternatif oluşturmuştur. Ayrıca siklodekstrinlerin pasta ve et ürünlerinin bozulmasını geciktirdiğini belirtilmiş, gıdalardaki acılığı kötü koku ve tadı azaltması uzun süreli depolamalarda aromaların stabilizasyonunu sağladığını bildirilmiştir (Hedges, 1998). Turunçgil meyve sularında, limonin ve bazı flavonoidlerden (narjinin) kaynaklanan acılığın, önemli bir problem olduğu ve bu bileşiklerin çapraz bağlı siklodekstrin polimerler ile giderilebileceği bildirilmiştir (Del Valle 2004). Siklodekstrinin gıdadaki bir diğer uygulama alanı ise paketleme materyali olarak kullanılmasıdır. Örneğin, plastik film materyallerinde siklodekstrinler kullanılarak, gıdalardaki aroma kaybını önlediği, ayrıca antimikrobiyel ajanlarla kompleks oluşturmuş siklodekstrinlerin depolama süresince mikrobiyel bozulmaya engel olduğunu açıklamışlardır (Szente, 2004). Siklodekstrinler; herbisitler, insektisitler, fungusitler, böcek kovucular ve hormonlar gibi birçok tarımsal ilaç ile kompleks oluşturabilmektedir. Siklodekstrinlerin tohumlarda nişastayı parçalayan enzimleri inhibe ederek tohumların çimlenmesini geciktirdiğini bildirmişlerdir (Del Valle, 2004).

Siklodekstrinler ilaç ve eczacılık endüstrisinde de kullanılmaktadır. İlaç aktif maddelerinin birçoğu suda yeterince çözünemedikleri için organik çözücüler ya da yüzey aktif maddeler ile muamele edilirler. Bu geleneksel yöntemlerin bazı dezavantajları vardır, fakat siklodekstrinler ile bu dezavantajlar aktif bileşiklerin stabilizasyonunu sağlaması ve ilaç moleküllerinin uçuculuğunu azaltarak ilaçların kötü tadı ve kokusunu maskeleyişinden avantaja dönüştürülebilmektedir (Del Valle, 2004).

Aromaterapi ve SPA merkezlerinde veya kişisel bakım amaçlı kullanılmak üzere birden fazla aromatik yağ ve vitamini bünyesinde bulunduran fonksiyonel bir ürün tasarlanmış, ürünün uzun süre hoş koku verici, nemlendirici, yaşlanmayı geciktirici, rahatlatıcı ve dinçleştirici etkileri sayesinde kullanıcının yaşam kalitesinde artışın hedeflenmesi sağlanmıştır. Bunun için lavanta yağı ve üzüm çekirdeği yağı ve E vitamininin iki tip β -siklodekstrin ile inklüzyon kompleksleri oluşturulmuştur (Asma, 2011).

BÖLÜM İKİ

MATERYAL VE METOD

2.1 Materyal

2.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tez kapsamında kullanılan kimyasal maddeler Tablo 2.1’ de verilmiştir.

Tablo 2.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Beta-Siklodekstrin	Wacker, İstanbul, Türkiye
Anilin	Sigma-Aldrich, Almanya
Siklohegzilamin	Merck, Darmstadt, Almanya
Etil alkol	Merck, Darmstadt, Almanya
BTCA	Merck, Almanya
Sodyum Karbonat	Kimetsan, Türkiye
FenolFtalein	Baker, Türkiye
Etanol	Merck, Darmstadt, Almanya

2.1.2 Cihazlar

Bu tez kapsamında kullanılan cihazlar Tablo 2.2’ de verilmiştir.

Tablo 2.2 Kullanılan cihazlar

FT-IR Spektrofotometre	Perkin Elmer, Massachusetts, ABD
Diferansiyel Tarama Kalorimetresi	Perkin Elmer, Massachusetts, ABD
Fulard	Xiamen, Fujian, Çin
Etüv	Nüve, Ankara, Türkiye
Manyetik Karıştırıcı	ISOLAB, Wertheim Almanya
Hassas Terazî	Ohaus, Nanikon, İsviçre
Ters Ozmoz Saf Su Cihazı	EUROSAN, İstanbul, Türkiye
Spektrofotometre	Minolta, New Jersey, United States
pH metre	NEL Mod.821

2.1.3 Kumaş

Bu tez çalışması kapsamında % 100 pamuklu havlu kumaş kullanılmıştır. Kullanılan kumaş özellikleri Tablo 2.3’de gösterilmiştir.

Tablo 2.3 Kullanılan kumaş özellikleri

Kumaş Cinsi	% 100 Pamuk
İplik Numarası (Atkı-Gövde)	16/1 Ne (OE)
İplik Numarası (Atkı-Bordür)	20/2 Ne (Karde)
İplik Numarası (Çözü-Zemin)	20/2 Ne (OE)
İplik Numarası (Çözü-Hav)	16/1 Ne (Karde)
Atkı sıklığı (Atkı/cm)	18
Çözü sıklığı (Zemin) (Çözü/cm)	12
Çözü sıklığı (Hav) (Çözü/cm)	12
Gramaj (g/m ²)	550

2.1.4 Etken Maddeler

Çalışmada kötü koku sağlayıcı ve uçucu madde olarak anilin ve siklohegzilamin kullanılmıştır. Kimyasalların siklodekstrinle inklüzyon kompleks oluşturmaları laboratuvar ortamında hazırlanmıştır.

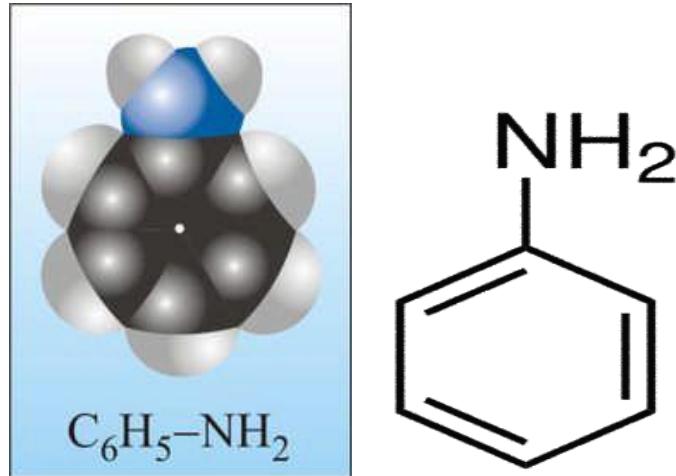
2.1.4.1 Anilin

Formülü C₆H₅NH₂ olan anilin, NH₂ grubunun doğrudan doğruya çekirdeğe bağlı bulunduğu amin adındaki bazların bir çeşididir. İndigonun kuru kuruya damıtılmasından elde edilerek, 1826’da Unverdorben tarafından keşfedilmiştir.

Zayıf baz özelliği gösterir. Benzen halkasına amino grubu doğrudan bağlanamaz. Bu nedenle anilin (amino benzen) nitrobenzenin indirgenmesinden elde edilir. Kimya bakımından anilin, turnusolu etkilemeyen ve tuzları kolayca hidrolize uğrayan çok

zayıf bir bazdır. NH_2 radikalinin hidrojen atomları alkali metallerle yer değiştirebilir. Anilin, birincil alifatik aminlerin tepkimelerine katılır (karbon oksiklorürle bir üre oluşması, kloroformla karbilamin hazırlanması vb.). Asit klorür veya anhidridleriyle amidler verir. Anilinin ve birincil arilaminlerin esas tepkimelerinden biri, doğal haldeki nitroz asidin etkisiyle, bir diazonyum tuzu'nun ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$) oluşmasıdır.

Nitrobenzenin demir talaşı ve sulu klorhidrik asit etkisiyle indirgenmesi sonucunda elde edilir. Tepkime kaynama sıcaklığında sağlanır, sonra ortama kireç katılır ve meydana gelen anilin, su buharıyla sürüklenerek, düşük basınçta arıtılır. Taze damıtma ürünü anilin renksizdir, fakat ışık etkisiyle hızla esmerleşir. Yoğunluğu 1,025'dir, $184\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kaynar, düşük sıcaklıklarda donar ve o zaman $6\text{ }^\circ\text{C}$ 'de erir. Renksiz, yağ görünümünde sıvıdır. Hava ve ışıkla temas ettiğinde rengi hemen kahverengiye döner. Etil alkol ve eterde çözünür, suda az çözünür. (3,6 g /100 ml $18\text{ }^\circ\text{C}$ ' de). Hoş olmayan, yavan bir kokusu vardır. Çok şiddetli renksiz bir zehirdir. Toksik etkisi şiddetlidir. 1,02 yoğunlukta $184,1\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kaynayan ve katı halde iken $6\text{ }^\circ\text{C}$ 'de eriyen kristal yapılıdır. Anilin suda çok az çözünmektedir. Yapısal formülü Şekil 2.1' de görülmektedir.



Şekil 2.1 Anilin'in kimyasal formülü (www.cyclo.com)

Organik kimyada büyük önemi olan anilinden boya yapımında kullanılan ilkel maddeler elde edilmiştir. Bu yüzden deri boyamacılığında, fotoğrafçılıkta,

matbaacılıkta kullanılan bu tür boyalar *anilin boyalar* olarak adlandırılır. Kumaşların siyaha boyanmasında anilinin kullanılması birçok ağır, hatta ölümlü sonuçlanan zehirlenmelere yol açmıştır, özellikle işçilerde görülen bu zehirlenmeler, anilinin buhar basıncının normal sıcaklıkta hayli yüksek olmasından ileri gelir. Özellikle bol terleme, baş dönmesi, baş ağrısı, siyanoz ile kendini gösterir, solunumu felce uğratarak ölüme yol açar. Zehirlenme hallerinde, bol havalandırma, oksijen tedavisi, suni teneffüs yapılmasına önem verilir. Eskiden ilaç olarak kullanılan anilinden ve bunun birçok türevinden, toksiklikleri dolayısıyla vazgeçilmesi, tedavi kazası sayılabilecek zehirlenme olaylarını önlemiştir.

Tablo 2.4 Anilinin fiziksel özellikleri (Aldemir, 2008)

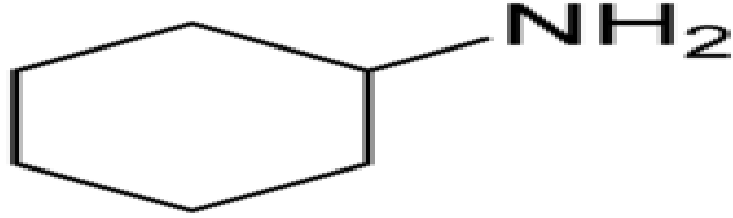
Özellikler	Birim değeri
Molekül ağırlığı	93,13 g/mol
Özgül ağırlığı(20/4 °C)	1,02 g/L
Kaynama noktası	184,13 °C
Donma noktası	-6,3 °C
Tutuşma sıcaklığı (kapalı kap)	76 °C
Kendiliğinden tutuşma noktası	371 °C

Fiziksel özellikleri Tablo 2.4’de verilen anilin, nitrobenzenin indirgenmesiyle, nitrobenzenin buhar fazında katalitik hidrojenasyonu, klorobenzenin aminasyonu, siklohegzanolün amonyakla reaksiyonu sonucunda, fenol ve amonyağın reaksiyonu sonucunda üretilmektedir (Tüzün, 1988).

2.1.4.2 Siklohegzilamin

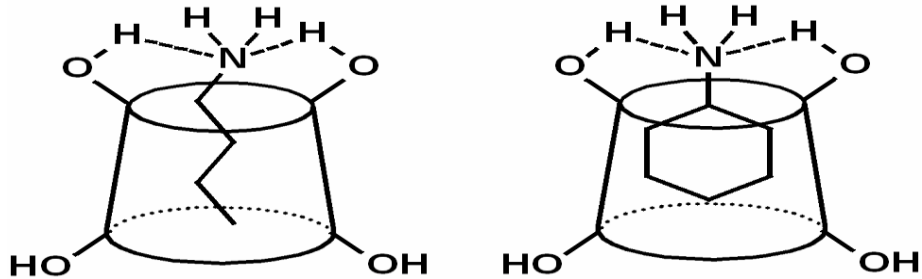
Siklohegzilamin organik bir bileşiktir. Bir çok aminler gibi genellikle örnekleri kirlitmelerine rağmen renksiz bir sıvıdır. Siklohegzilamin ilk olarak 1893’de ticari olarak ABD’de üretilmeye başlanmıştır. Siklohegzilamin ve bunların türevleri böcek öldürücü, yumuşatıcı, pas önleyiciler, kauçuk kimyasalları, boyalar, emülsifiye edici

ajanlar, kuru temizleme sabunları, asit gaz emiciler olarak ve çeşitli kullanım için organik sentez uygulama alanı bulmaktadır (Carswell, 1937).



Şekil 2.2 Siklohegzilamin' nin molekül yapısı (Buschmann, 2007)

Siklohegzilamin güçlü balık kokusuna benzer kokusu olan bir kimyasaldır. Su ile alkoller, eterler, ketonlar, esterler, alifatik hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar ve klorlanmış alifatik ve aromatik hidrokarbonlarda dahil olmak üzere tüm genel çözücüler ile karışabilir. Kimyasal formülü $C_6H_{11}NH_2$ 'dir. Ağırlık olarak % 44,2 siklohegzilamin içeren distile edilmiş su içinde kaynama noktası $96,4^{\circ}C$ olan azeotropik bir karışım elde edilebilir. Siklohegzilaminler, siklodekstrin içinde bulunan boşluk içine gaz fazında iken kompleks oluşturabilmek için yüksek bir yeteneğe sahiptir. Siklodekstrinler hidrofobik yapıya sahip fonksiyonel gruplar ile kompleks oluşturma yeteneğine sahiptirler. Bu nedenle siklohegzilamin molekülleri hidrofobik siklodekstrin boşluğu içinde yerleşme yeteneğine sahip hidrofobik bir alkil zincirine sahiptirler.



Şekil 2.3 n-bütülin ve siklohegzilaminin siklodekstrin içindeki boşluğa yerleşimi (Buschmann, 2007)

Tekstil yüzeyinde siklohegzilaminlerin kuvvetli adsorpsiyonu selüloz ve amino gruplarının, hidroksil grupları arasında hidrojen bağı formasyonu sonucunda oluşmaktadır (Buschmann, 2007).

Tablo 2.5 Siklohegzilamin'nin fiziksel özellikleri (Carswell, 1937)

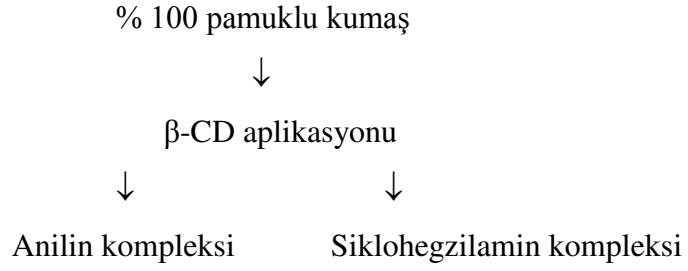
Moleküler ağırlığı	99,1741 g/mol
Faz	Sıvı
Kaynama noktası	134 °C
Yoğunluk	0,867 g/cm ³
Çözünürlük	Su içinde çözünebilir
Erime noktası	-18°C
Buhar basıncı	20 °C'de 1.4 kPa

Siklohegzilamin kuvvetli bir bazdır. Etanolamin ve amonyaktan daha kuvvetlidir. Örneğin NaOH gibi kuvvetli bir baz ile karıştırıldığında daha hafif bir baz ancak aniline göre daha kuvvetli bir baz elde edilir. Bu kimyasal diğer birçok organik bileşiklerin üretimi için kullanılan ara bir maddedir (Carswell, 1937). Siklohegzilamin kimyasal aminohegzan (aminocyclohexane), aminohegzanhidrobenzen (aminohexahydrobenzene), siklohegzanamin (cyclohexanamine), hegzahidroanilin (hexahydroaniline) gibi farklı isimlerde literatürde kullanılmaktadır.

2.2 Metod

2.2.1 Ürünlerin Hazırlanmasında Kullanılan Yöntemler

Ürünlerin hazırlanmasında kullanılan yöntem Şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Ürünlerin hazırlanmasında kullanılan yöntem

2.2.1.1 β-CD Kumaşa Aktarımı

β-CD esaslı kapsüllerin kumaşa aktarma işlemi emdirme yöntemine göre fularda aşağıdaki reçete kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan reçete en iyi sonuçların elde edildiği şartlarda literatüre uygun olarak yapılmıştır (Voncina, 2005).

40g/l β-CD

40 g/l BTCA

AF = % 85

60 °C’de kurutma ardından 130 °C’de 3 dakika fiksaj

2.2.1.2 İnklüzyon Kompleksi Oluşturulması

β-CD aplike edilmiş pamuklu havlu kumaş ayrı ayrı cam desikatörler içinde saat camları üzerine damlatılan 1 mL anilin ve siklohegzilamin ile 24 saat bu kimyasalların buharlarına (kokularına) maruz bırakıldıktan sonra 2 saat çeker ocak altında bekletilmiştir (oda şartlarında). Bu çalışmada kötü koku olarak kullanılan anilin kimyasalının seçilmesi literatür araştırmasından sonra CD ile kompleks yaptığı Uyar ve ark. (2010), anilin ile yapmış oldukları çalışmada elektrospinning yöntemi kullanılarak PMMA lifleri üzerine uygulanmıştır ve inklüzyon kompleksi uygun analizlerle incelenmiştir. Siklohegzilamin ise, uçucu alifatik amin olması, mokekül yapısı bakımından CD boşluğu ile 1:1 inklüzyon kompleksi oluşturması, oda şartlarında gaz fazına kolay geçmesinden dolayı kötü koku olarak seçilmiştir (Alexander, 2007).



Şekil 2.5 Deneyde kullanılan cam desikatör

2.2.1.3 Kumaşların Yıkaması. Yıkama test methodu TS EN ISO 105 C06 uygulanarak labotatuvar şartlarında yapılmıştır. 60 °C +, - 2 °C’de 30 dakika, 50 ml deterjan sıvısı (Deterjan çözeltisi için 1 litre distile su ısıtıldıktan sonra 4 gr ECE ve 1 gr perborat tartılır ve ısıtılmış su ile 250 ml’lik beherde çözdürülüp 1 litreye tamamlanır) ve 25 çelik bilye kullanılarak yapılmıştır. Bu şartlar uygulanarak kumaş numulerinin yıkanması sağlanmıştır. Yıkama işlemi kompleks oluştuktan sonra siklodekstrinlerin içlerinin boşalıp boşalmadığına bakmak için 10 yıkamaya tabi tutularak yapılmış ve analizlerle incelenmiştir.

2.2.2 Ürünlerin Değerlendirilmesinde Kullanılan Yöntemler

2.2.2.1 Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Etken maddenin sistemdeki varlığının belirlenmesi ve elde edilen üründe etken maddenin spektrumunun değişimini gözlenmesi için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. FTIR çalışmaları Perkin-Elmer Spectrum BX cihazında KBr pellet yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

2.2.2.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

DSC ile fazların dönüşüm ısıları kantitatif olarak saptanmaktadır. DSC örnek ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan yada

salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile örnekten gelen ya da uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. Elde edilen inklüzyon komplekslerinin gerçekleşme derecelerinin belirlenmesinde DSC analizi kullanılmıştır. DSC (Perkin Elmer Diamond DSC) çalışmaları azot gazı altında (30 ml/dakika) alüminyum referans materyali alınarak gerçekleştirilmiştir. -70 °C - +300 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dakika ısıtma hızı uygulanmıştır.

2.2.2.3 Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA cihazı ile malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak kütle değişimleri, aktivasyon enerjileri, kristalleşme sıcaklıkları, camsı geçiş sıcaklıkları, erime ve kaynama sıcaklıkları, ısıl kararlılık gibi termal özellikleri incelenebilir. TGA (Perkin Elmer Diamond TG/DTA) cihazı malzemenin sıcaklık artışı ile bünyesinde meydana gelen değişimleri belirlemekte kullanılır. Malzeme bünyesinde meydana gelen ağırlık değişimleri termogravimetri (TGA) ile analiz edilmiştir. Malzemelerin, sıcaklık artışı ile uğradığı ağırlık kayıplarının ve bünyesinde meydana gelen reaksiyonların hangi sıcaklıklarda meydana geldiği ve termal davranışları incelenmiştir. Bu çalışmada, fırın ısıtma hızı 10 °C/ dk uygulanarak 500 °C'ye kadar çıkarılmıştır.

2.2.2.4 Uçuş Zamanlı-İkincil İyon Kütle Spektrometresi (TOF-SIMS) ile kumaş üzerindeki β -CD varlığının tespiti

İkincil iyon kütle spektroskopisi (SIMS), numuneleri birkaç keV enerjili odaklanmış birincil iyon ışını ile püskürtülüp, numunelerin yüzeyinden yayılan ikincil iyonları analiz ederek katı yüzeyler hakkında elementel ve moleküler bilgi elde edilmesini sağlayan çok hassas yüzey analitik tekniğidir. Yüzeyden yayılan ikincil iyonlar uçuş zamanlı kütle spektrometresiyle analiz edilir. Bu çalışmada kullanılan cihaz modeli ION-TOF ToF-SIMS 5 dir.

2.2.2.5 Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi ile Koku Analizi

Elde edilen inklüzyon komplekslerinin içerdiği koku bileşiklerinin tespit edilmesinde GC-MS analizi kullanılmıştır. GC-MS kromatogramları Thermo Scientific marka cihazda gerçekleştirilmiştir.

2.2.2.6 UV spektrumu ile β -CD miktarının ölçümü

Etken madde için pH 7 fosfat tamponunda 100 mL hazırlanan stok çözeltiden hareketle farklı konsantrasyonda çözeltiler hazırlanmış ve absorbanları belirlenmiş $\lambda_{\max}$ değerinde okunmuştur. β -CD emdirilmiş pamuklu kumaşın üzerindeki siklodekstrin miktarı fenolftalein kullanılarak UV-Vis spektrumunda 554 nm ($\lambda_{\max}$) dalga boyunda ölçülerek yapılmıştır. Deney Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS Spektrometer marka cihazda gerçekleştirilmiştir.

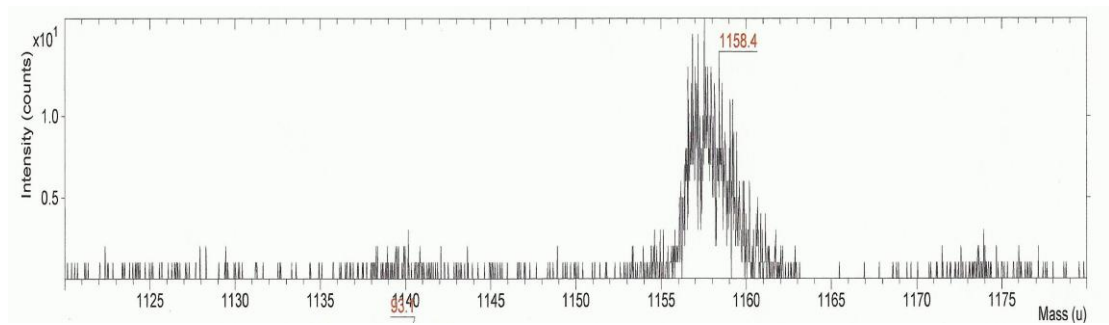
BÖLÜM ÜÇ

ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

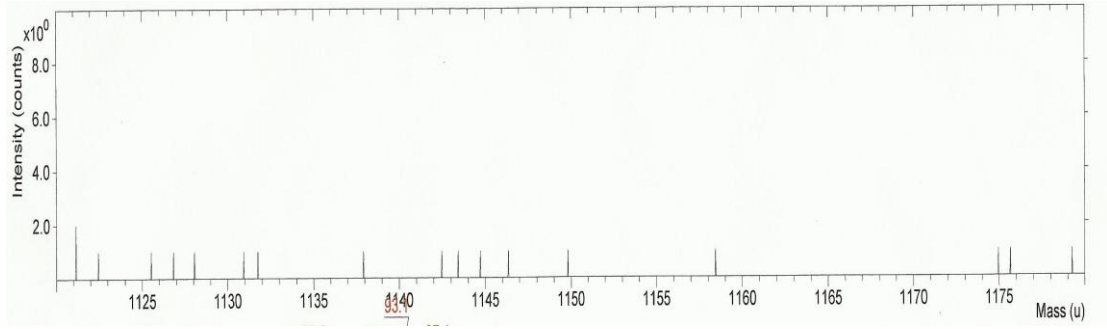
3.1 Yapılan Analiz Çalışmaları

3.1.1 Uçuş Zamanlı-İkincil İyon Kütle Spektrometresi (ToF-SIMS)

ToF-SIMS analizi ile β -CD'nin kumaş yüzeyinde varlığı ispat edilmiştir. Buhar fazındaki koku molekülleri ile kompleks oluşturacak şekilde β -CD'nin kumaş yüzeyinde varlığı kanıtlanmıştır. ToF-SIMS spektrumları 25keV kullanılarak Bi_3^+ birincil iyonları kullanılarak elde edilmiştir. Ultra yüksek vakuma dayanan her malzeme için kullanılabilen bir analizdir. İyonlarla bombardımana tutulan malzemede yüzeyde ikincil partiküller serbest kalır ve ikincil iyon kütlesi belirlenir. Alan çözünürlüğü $1\mu\text{m}^2$, daha düşüktür. Literatürdeki araştırmalar göstermiştir ki düşük kütle aralığında CD'li kumaş ve CD'siz kumaş arasında çok büyük farklar vardır. Pozitif iyon spektrumunda en dikkat çekici nokta CD içeren kumaşa kayda değer yükseklikte yoğun piklerinin olduğudur. Bu durum $\text{H}_3\text{O}^+\text{CH}_3\text{O}^+$ gruplarının göstergesidir. CD içeren ve içermeyen kumaşlar yüksek kütle aralığında birbirinden net olarak ayrılabilir. Pamuklu kumaşta β -CD'nin iyon ve kütle ölçüm piki sırasıyla $\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{O}_{35}\text{Na}^+$ ve 1157'dir. Tablo 3.1'de görüldüğü üzere β -CD'ni işaret eden pik noktası 1158.4 mikron civarındadır (Uyar, 2010).



Şekil 3.1 Pozitif iyon statik ToF-SIMS spektra β -CD/pamuklu kumaş örneği kütle aralığı 1100-1800 aralığındaki siklodekstrin piki



Şekil 3.2 İşlem görmemiş işlem görmemiş kumaşın pozitif iyon statik ToF-SIMS analizi

Tablo 3.1’de görüldüğü üzere β -CD’ni işaret eden pik noktası 1158 mikron civarındadır.

Tablo 3.1 İyon ve pik değerleri tabloda gösterilmektedir (Uyar, 2010)

Pik	İyon	Kütle miktarı/ μ
1	$C_{12}H_{21}O_{10}^{+}$	325.2
2	$C_{14}H_{23}O_{12}^{-}$	383.2
3	$C_{20}H_{33}O_{27}^{-}$	545.1
4	$C_{26}H_{43}O_{22}^{-}$	707.0
5	$C_{32}H_{53}O_{27}^{-}$	869.3
6	$C_{42}H_{69}O_{35}^{-}$	1013.9
7	$C_{42}H_{70}O_{35}Na^{+}$	1158

Pozitif iyon statik ToF-SIMS spektra β -CD/pamuklu kumaş örneğinin 1100 ile 1800 kütle aralığındaki siklodekstrin miktarlarının pik değerleri kütle miktarı ve iyonlara bağlı olarak varlığının olduğunu göstermektedir. Siklodekstrinin varlığı da görülen pikler ile net olarak görülebilmektedir. Bu durum ulaşılabilen yüksek çözünürlüklü kütle tarafından açıklanabilmektedir (Uyar, 2010).

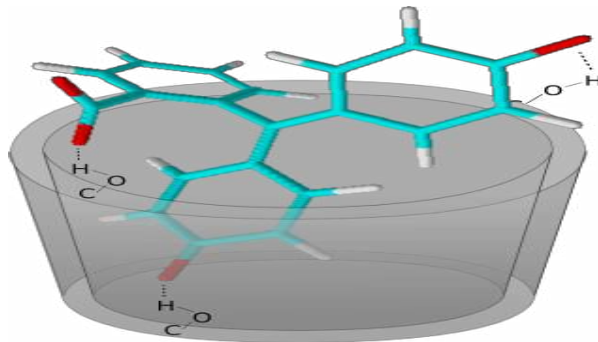
3.1.2 UV Spektrumu ile β -CD Miktarının Ölçümü

β -CD emdirilmiş pamuklu kumaşın üzerindeki siklodekstrin miktarı fenolftalein kullanılarak UV-Vis spektrumunda 554 nm (λ_{max}) dalga boyunda ölçülerek

yapılmıştır. Pembe renkteki fenolftalein çözeltisine içinde boşluk olan β -CD eklendiğinde bu boşluklar ile Wan der Wals etkileşiminden dolayı 1:1 oranında kompleks oluşmaktadır. Çözeltide bulunan β -CD miktarına göre renk açılması meydana gelecektir. β -CD miktarı arttıkça renk açılmasında meydana gelen kompleksleşmeden dolayı artacaktır (Wacker, 2010).

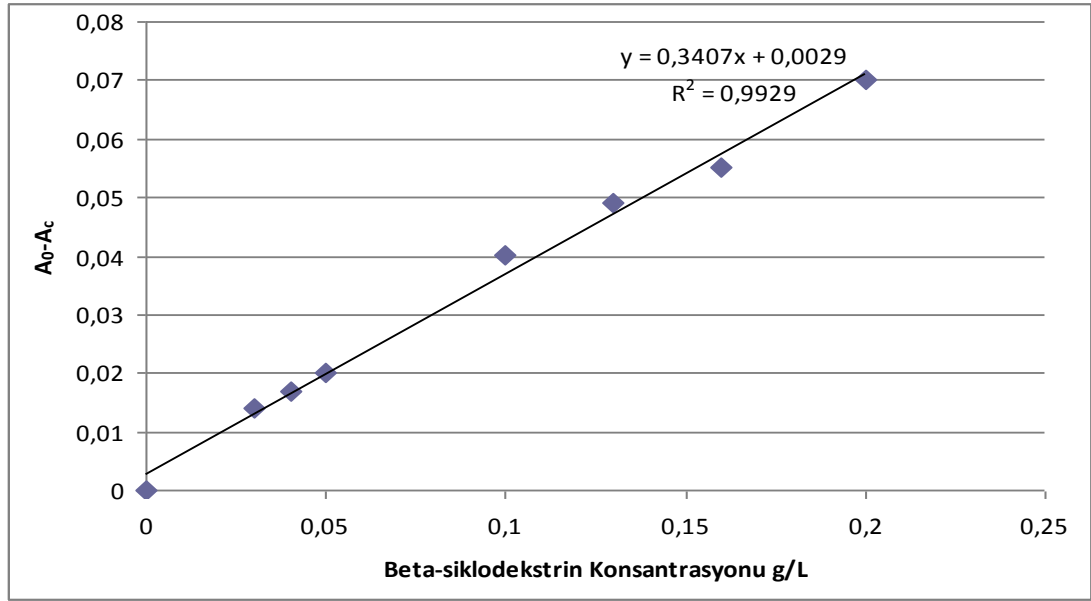
Deneyin yapılışı: 10 mM fenolftalein (PP) çözeltisi 100 mL ethanol içinde hazırlanmıştır. Çeşitli konsantrasyonlardaki β -CD miktarları için pH 7 de 1000 mL fosfat tampon çözeltisi hazırlanmıştır. 125 mM sodyum karbonat (Na_2CO_3) çözeltisi 100 mL saf su içinde hazırlanmıştır. Stok çözelti için 95 mL 125 mM'lık Na_2CO_3 çözeltisinden, 4,6 mL etanol ve 0,4 mL 10 mM'lık PP çözeltisinden alınarak 100 mL hazırlanmıştır.

Farklı miktarlarda belirlenen yedi farklı beta-siklodekstrin her biri için hazırlanan 10 mL (stok çözeltiden 8 mL, tampon çözeltisinden 2 mL) çözelti içinde çözdürülerek hazırlandıktan sonra beherler içine β -CD konulup 5 dk. bekletilmiştir ve ardından UV-spektrofotometrede 554 nm de ölçümü yapılmıştır. Bu ölçümlerden sonra pamuklu kumaşın üç farklı bölgesinden kesilen 0.5 gr ağırlığındaki β -CD emdirilmiş kumaşlar üç ayrı beherde hazırlanan 10 mL (2 mL tampon çözelti, 8 mL stok çözelti) 'lik çözelti içinde 15 dk. bekleme sürecinin ardından bir cam çubuk yardımıyla sıkılıp çıkartıldıktan sonra kalan çözeltilerin 554 nm' de UV ölçümleri yapılmıştır (Agrawal, 2010).



Şekil 3. 3 β -CD ve fenolftalein arasındaki hidrojen bağlarının şematik diyagramı (Wacker 2010)

Tablo 3.2 554 nm boyundaki fenolftalein çözeltisinin konsantrasyona bağlı absorbans grafiği



Tablo 3.3 Fenolftalein çözeltisi için dalga boylarına bağlı absorbans ve konsantrasyon değerleri

Konsantrasyon (β-CD) (g/L)	Absorbsiyon	A ₀ -A _c
0	0,770	0
0,03	0,756	0,014
0,04	0,753	0,017
0,05	0,750	0,02
0,1	0,730	0,04
0,13	0,721	0,049
0,16	0,715	0,055
0,2	0,700	0,07

A_c= β-CD' nin herhangi bir konsantrasyondaki değeri

A₀= β-CD' nin sıfırıncı konsantrasyonundaki değeri

Tablo 3.4 β-CD emdirilmiş kumaşlar için 554 nm' deki absorbsiyon dalga boyları

1. Emdirilmiş kumaş (0,5 gr) (554 nm)	2. Emdirilmiş kumaş (0,5 gr) (554 nm)	3. Emdirilmiş kumaş (0,5 gr) (554 nm)
0,168	0,157	0,158
0,170	0,161	0,161
0,168	0,162	0,160
A _c =Ort=0,168667	A _c = Ort=0,160	A _c = Ort=0,160
A ₀ -A _c = 0,601333	A ₀ -A _c = 0,61	A ₀ -A _c = 0,61

Tablo 3.5 β -CD emdirilmiş 10 yıkama yapılmış kumaşlar için 554 nm’ deki absorpsiyon dalga boyları

1. Yıkanmış kumaş (0,5 gr) (554 nm)	2. Yıkanmış kumaş (0,5 gr) (554 nm)	3. Yıkanmış kumaş (0,5 gr) (554 nm)
0,296	0,308	0,310
$A_c = Ort=0,304667$		
$A_0-A_c= 0.465333$		

Tablo 3.6 Emdirme ve yıkama yapılmış kumaşlardaki β -CD miktarları

1. Emdirilmiş kumaş(0,5 gr)=1,756482 g/L 2. Emdirilmiş kumaş(0,5 gr)=1,78192 g/L 3. Emdirilmiş kumaş(0,5 gr)= 1,78192 g/L Ort= 1,77344 g/L (Kullanılan β -CD miktarı)	1. Yıkanmış kumaş(0,5 gr) = 0,860288 g/L (Yıkama yapılmış kumaştaki β - CD miktarı)
--	--

$$T = K \cdot A_F / 100 \text{ (g kimyasal madde/ kg kumaş)}$$

$$40 \text{ g/L } \beta\text{-CD} , \% 85 A_F$$

$$T = 40.85/100 = 34 \text{ g/kg}$$

34 (g/kg). $0.5(\text{gr})/1000 = 0,017 \text{ g}$ 0,5 gr kumaş üzerindeki β -CD miktarıdır. (Emdirme yapılmış kumaş için kullanılan miktar). Ayrıca işlem görmemiş kumaşın pH’ ı 7 değerinde ölçülürken siklodekstrin aplike edilmiş kumaş pH ise 4.4 dür. Siklodekstrin aplike edilmiş kumaşı sodyum karbonat (Na_2CO_3) çözeltisinde bekletip 100°C ’ de kuruttuktan sonra tekrar aynı şekilde stok çözelti içinde bekletip ölçüm yaptığımızda absorbans değerlerinin çok yakın çıktığını yaptığımız deney sonucunda gözlemlemiş olduk.

3.1.3 Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi (GC-MS)

Anilin ve siklohegzilamin buharları ile β -CD kompleksi 1:1 stokiometride (mol ağırlığı oranı) inklüzyon kompleksi elde edilmiştir. İşlem görmemiş kumaş, β -CD aplike edilmiş kumaş, β -CD aplike edilmiş anilin kokusuna maruz bırakılmış kumaş, β -CD aplike edilmiş siklohegzilamin kokusuna maruz bırakılmış, kokulara maruz

bırakılmış ve 10 yıkama yapılmış kumaşlara ait GC-MS bulguları Şekil 3.4, Şekil 3.5, Şekil 3.6, Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9’ da görülmektedir.

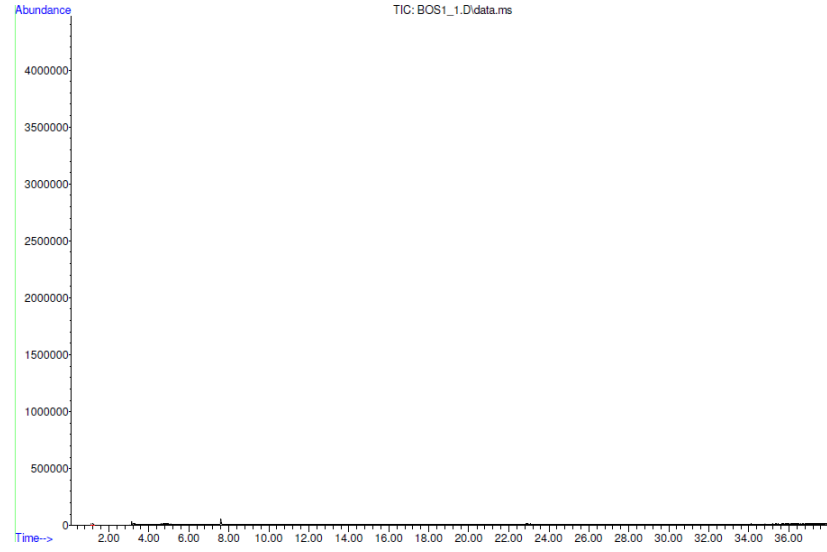
Tablo 3.6’da anilin ve siklohegzilamin kimyasalının buharı ile kompleks oluşumu sonunda GC-MS analizinde alıkonma süresi ve bu sürelerdeki % oranları görülmektedir.

Tablo 3.7 GC-MS analizi sonucunda kumaşta görülen kimyasalların % oranları

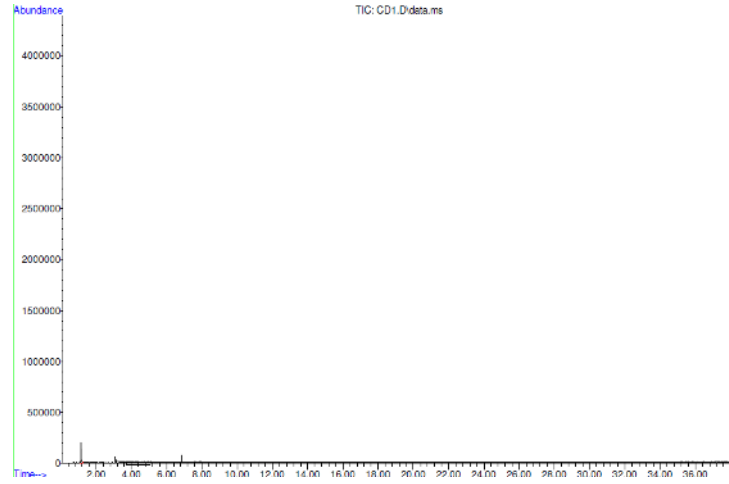
İSİM	R _T	% Koku Miktarları	
		β-CD	
		1	2
A. Anilin	7.598	1,06	—
B. Siklohegzilamin	7.6	1,66	—

- A. 1. Aniline maruz bırakılmış β-CD aplike edilmiş kumaş
 2. Aniline maruz bırakılmış ve 10 yıkama yapılmış kumaş
 B. 1. Siklohegzilamine maruz bırakılmış β-CD aplike edilmiş kumaş
 2. Siklohegzilamine maruz bırakılmış ve 10 yıkama yapılmış kumaş

Tablo 3.6 incelendiğinde GC-MS analizi sonrasında anilin ve siklohegzilamin kokularının yıkama sonrası kumaştan uzaklaştığı gözlenmektedir.

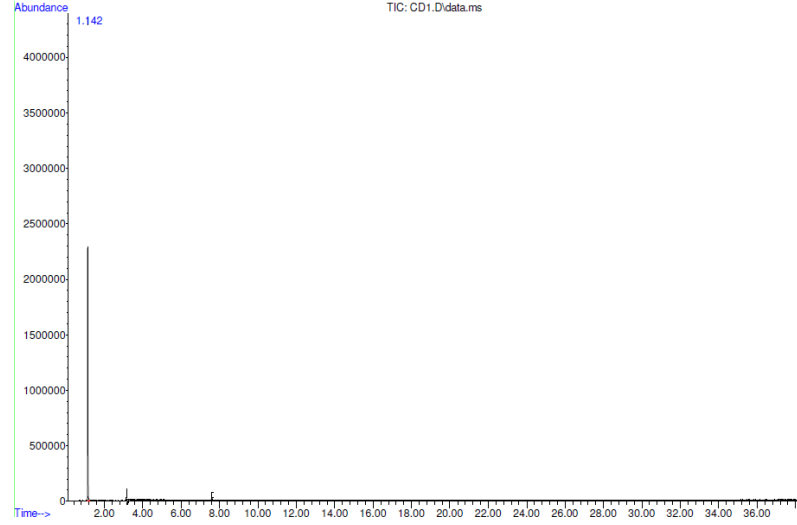


Şekil 3.4 İşlem görmemiş boş kumaşa ait GC-MS kromatogramı



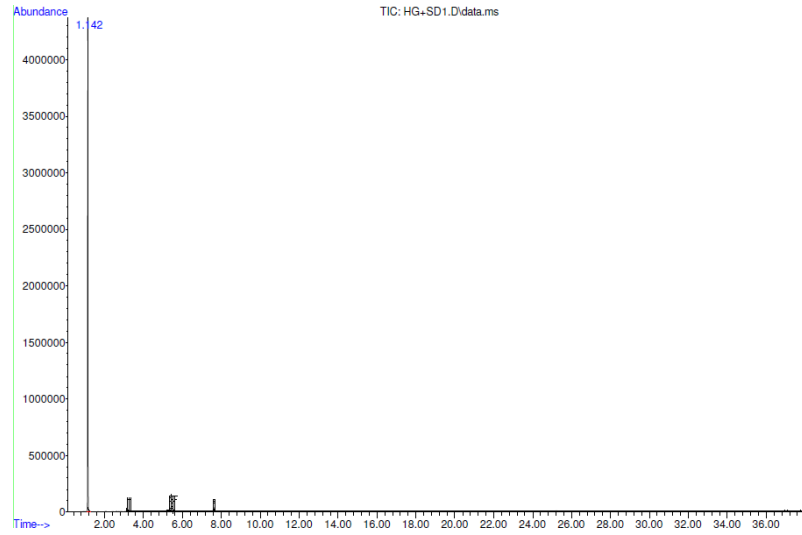
Şekil 3.5 β -CD aplike edilmiş kumaşın GC-MS kromatogramı

Kromatogramda görülen 1 dak., 3 dak. ve 7 dak. da görülen piklerin β -CD'den dolayı meydana gelen piklerdir.



Şekil 3.6 β -CD aplike edilmiş anilin buharına maruz bırakılmış kumaşın GC-MS kromatogramı

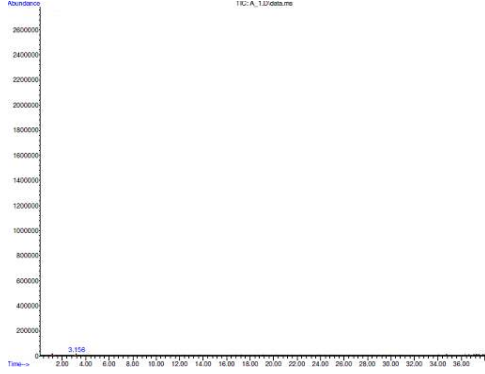
Anilin kokusuna maruz bırakılmış kumaşın GC-MS kromatogramı incelendiğinde yaklaşık 7 dak. alıkonma zamanında anilin kimyasalının pik değeri görülmektedir. Kromatogramda görülen 1 dak. ve 3 dak. da görülen pikler ise β -CD'den kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.7 β -CD aplike edilmiş siklohegzilamin buharına maruz bırakılmış kumaşın GC-MS kromatogramı

Siklohegzilamin kokusuna maruz bırakılmış kumaşın GC-MS kromatogramı incelendiğinde yaklaşık 7 dak. alıkonma zamanında siklohegzilamin kimyasalının

pik değeri görülmektedir. Kromatogramda görülen 1 dak. ve 3 dak. da görülen piklerin ise β -CD ait olan piklerdir.



Şekil 3.8 Anilin buharına maruz kalmış ve 10 yıkama yapılmış kumaşın GC-MS kromatogramı

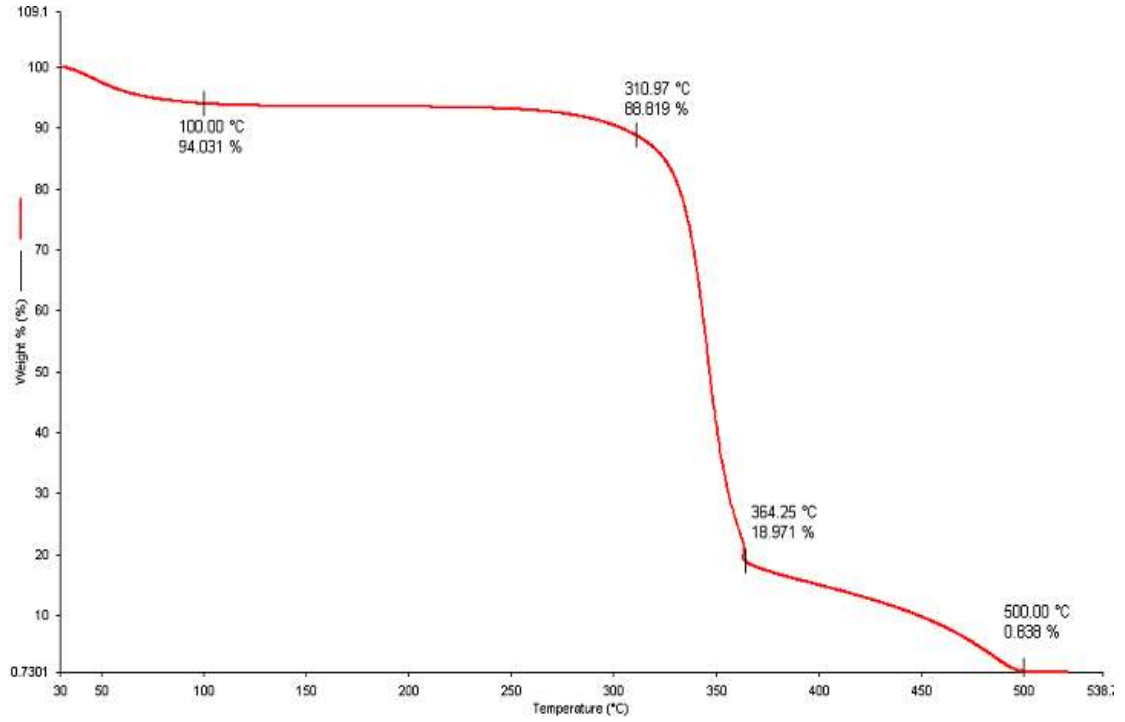


Şekil 3.9 Siklohegzilamin buharına maruz kalmış ve 10 yıkama yapılmış kumaşın GC-MS kromatogramı

10 yıkama yapılmış kumaş numunelerinin GC-MS kromatogramları Şekil 3.8 ve 3.9’ da verilmiştir. Şekil 3.8 ve Şekil 3.9 incelendiğinde 10 yıkama sonrası kumaşta GC-MS analizi sonucu anilin ve siklohegzilamin kokularına rastlanmamıştır.

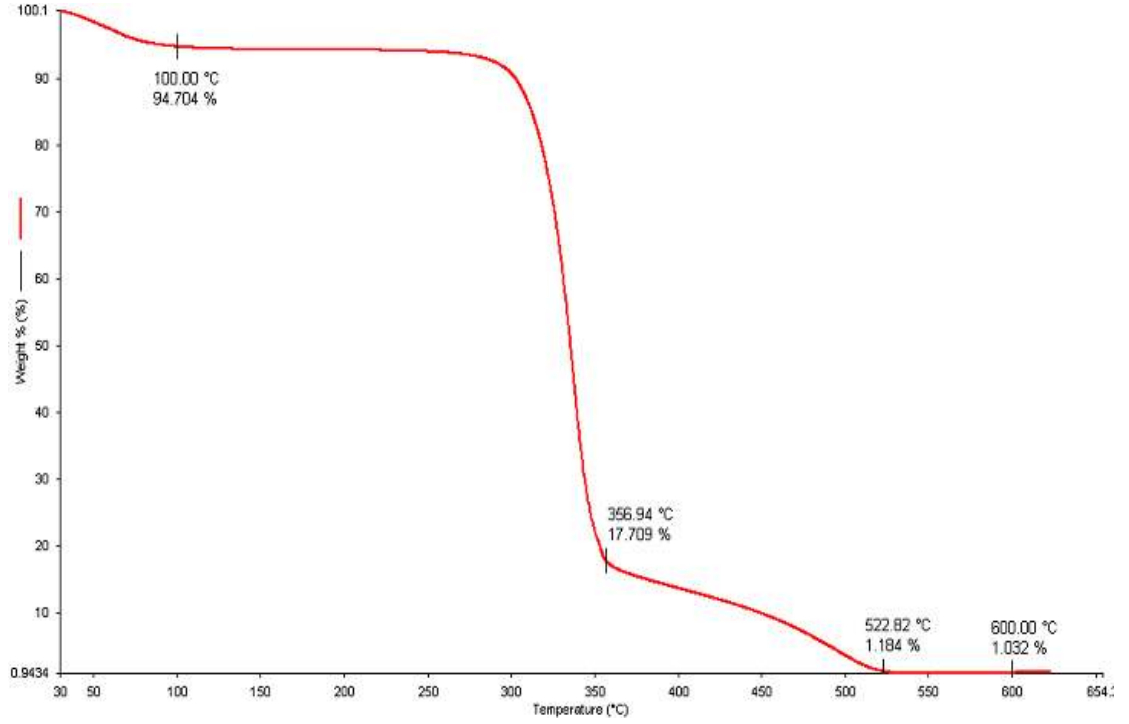
3.1.4 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Anilin ve siklohegzilamin buharına maruz bırakılmış β -CD’li kumaş örnekleri, işlem görmemiş kumaş örnekleri, β -CD’li kumaş örneği ve toz β -CD’nin TGA grafikleri Şekil 3.10, Şekil 3.11, Şekil 3.12, Şekil 3.13, Şekil 3.14 ve Şekil 3.15’de verilmiştir.



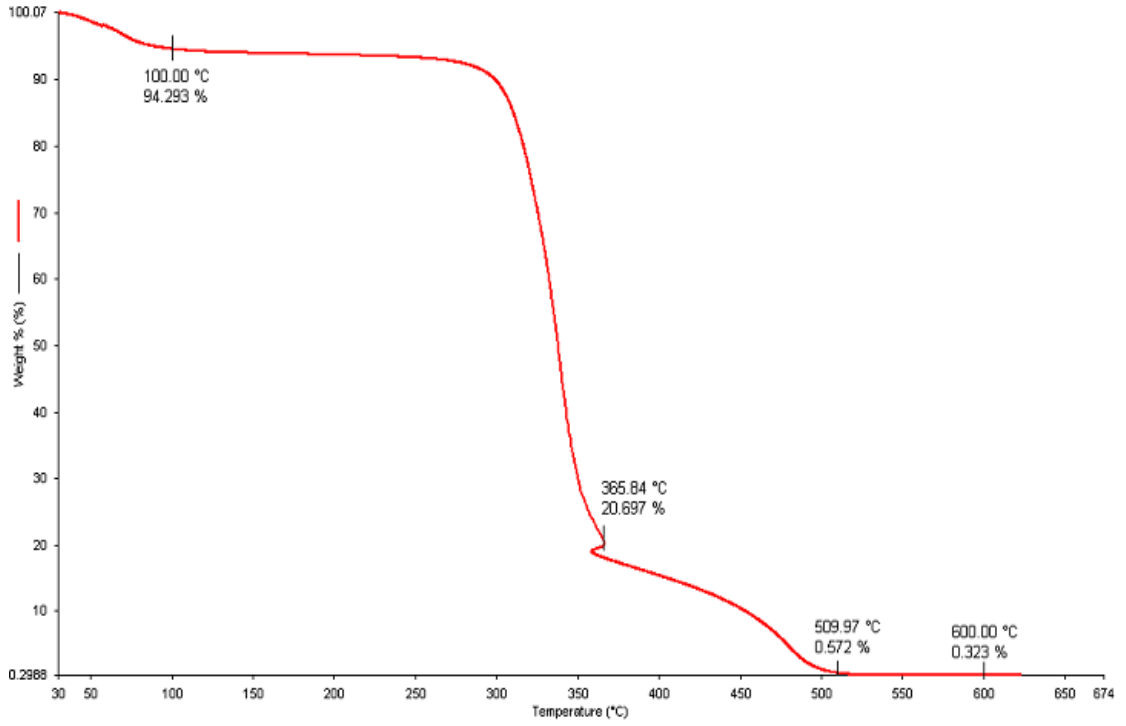
Şekil 3.10 İşlem görmemiş kumaşa ait TGA termogramı

% 100 pamuklu kumaş için TGA termogramında azot atmosferinde 100 °C sıcaklıkta yaklaşık % 6'lık kütle kaybı meydana gelmektedir. Bu kütle kaybı içindeki nem miktarından kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 260 °C'de yanma başlamakta ve 340 °C'den sonra yanma maksimuma ulaşmaktadır. 350 °C'den sonra piroliz hızı hızlı bir şekilde artar ve yanıcı gaz karışımı meydana gelir. 400 °C'nin üzerinde gaz karışımı kendiliğinden tutuşur. Pamuk doğal selüloz liflerinden meydana geldiği için non-termoplastik bir yapı göstermekte bu nedenle erime ve yumuşama sıcaklığı göstermektedir.



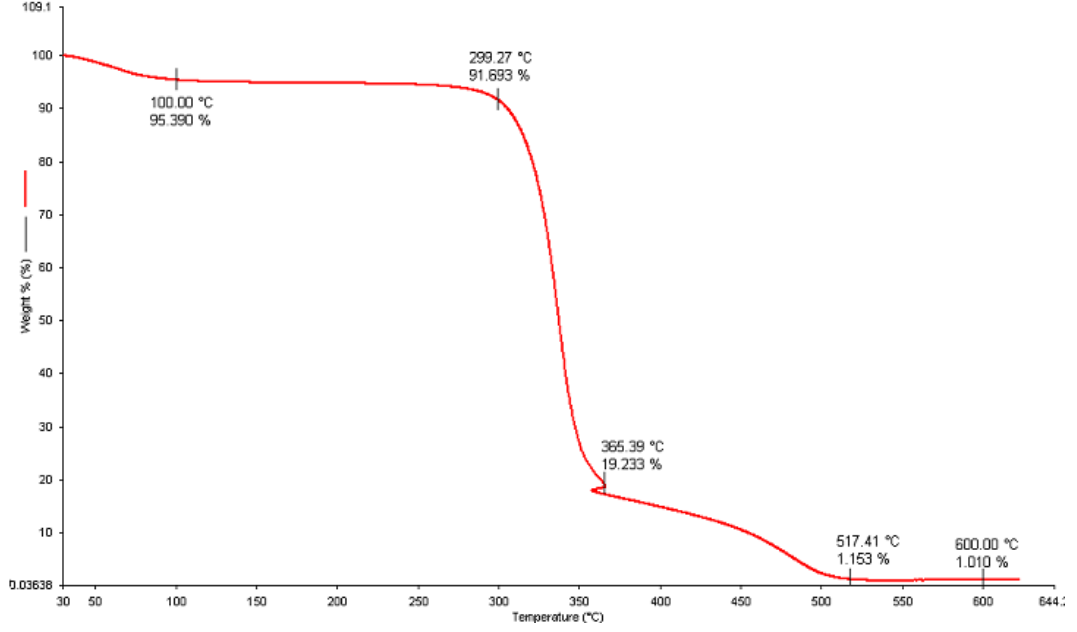
Şekil 3.11 β -CD applike edilmiş pamuklu kumaşa ait TGA termogramı

β -CD applike edilen kumaşta 100 °C’de yaklaşık % 5,3 ağırlık kaybı meydana gelmektedir. 356,94 °C sıcaklıkta ağırlık kaybı yaklaşık % 82,3’e ulaşmaktadır. 522,82 °C’ de ise % 99 oranında kütle kaybı görülmektedir. β -CD kumaşa applike edildiğinde kumaşın termal kararlılığı azalmaktadır. Fakat kompleks yapılan anilin ve siklohegzilamin ile termal kararlılıkları arttırılmış olmaktadır. Kumaş siklodekstrin applikesi ile daha kararlı bir yapıya gelmiştir. β -CD kumaşın end-pointini yani bozunma sıcaklığını arttırmıştır. Siklodekstrin kumaşa applike edildiğinde kömürleşme verimi siklodekstrinsiz kumaşa göre azalmaktadır. 500 °C’de kumaşların kömürleşme verimine bakıldığında işlem görmemiş kumaşın hızlı bir şekilde yandığı ve kömürleşme veriminin % 0 civarında olduğu söylenebilir.



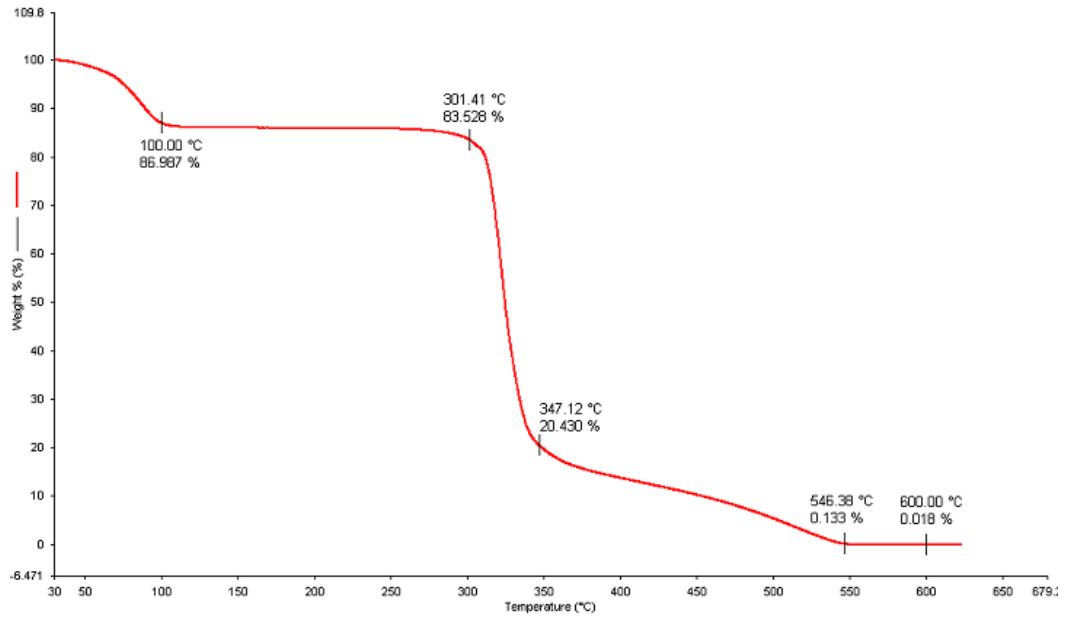
Şekil 3.12 β -CD applike edilmiş pamuklu kumaş + anilin' e ait TGA termogramı

Anilin buharına maruz bırakılmış kumaşta 100 °C'de % 5,8 ağırlık kaybı meydana gelmektedir. 365,84 °C sıcaklıkta yaklaşık % 80 ağırlık kaybı meydana gelirken 509,97 °C'de % 99,5 oranında kütle kaybı görülmektedir. Anilin kimyasalı yanıcı olduğundan siklodekstrin ile anilin kompleks oluşturduğunda kumaşın yanıcılığını tetiklemiş olmaktadır.



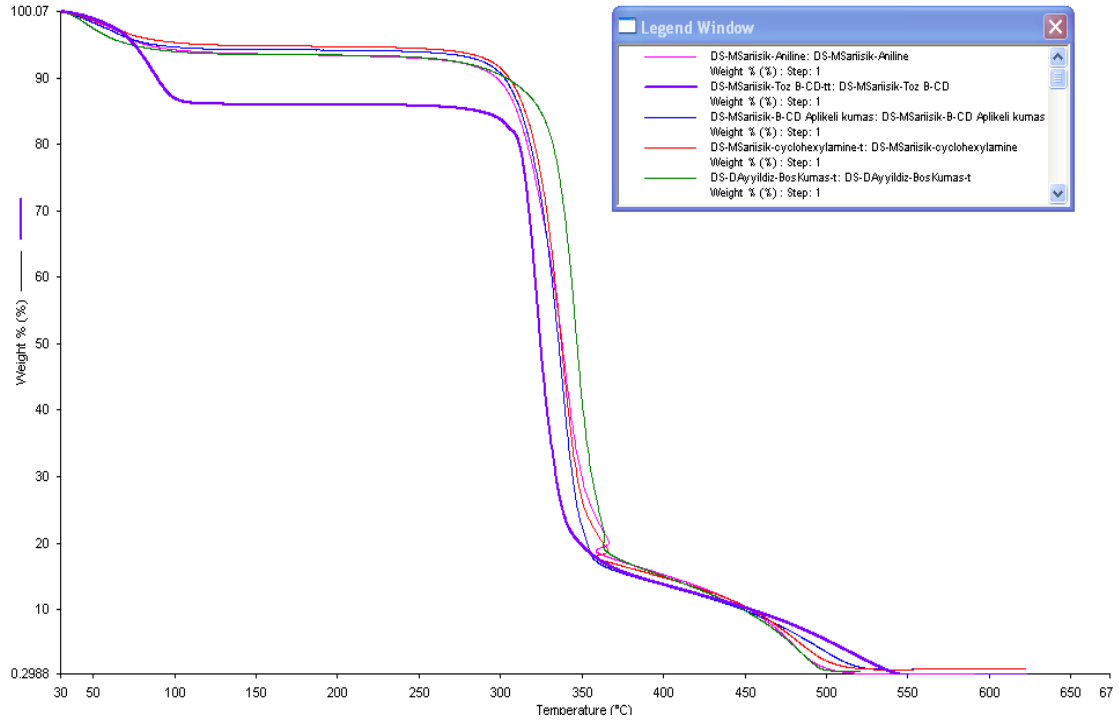
Şekil 3.13 β -CD aplike dilmiş pamuklu kumaş + siklohegzilamin' e ait TGA termogramı

Siklohegzilamin buharına maruz bırakılmış kumaşa ise 100 °C'de yaklaşık % 4,7 ağırlık kaybı meydana gelmektedir. 299,27 °C sıcaklıkta yaklaşık % 8,4 ağırlık kaybı meydana gelirken 365,39 °C'de % 81 oranında kütle kaybı görülmektedir. 517,41 °C'de ise yaklaşık % 89 ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Siklohegzilamin aniline göre daha geç tutuşan bir maddedir.



Şekil 3.14 Toz β -CD'e ait TGA termogramı

Toz β -CD'nin 100 °C'deki ağırlık kaybı yaklaşık % 17 civarındadır. Bu kadar çok ağırlık kaybı olmasının nedeni içerisindeki nem miktarından kaynaklanmaktadır. En yüksek kömürleşme verimine sahip toz β -CD'nin olduğunu söyleyebiliriz.



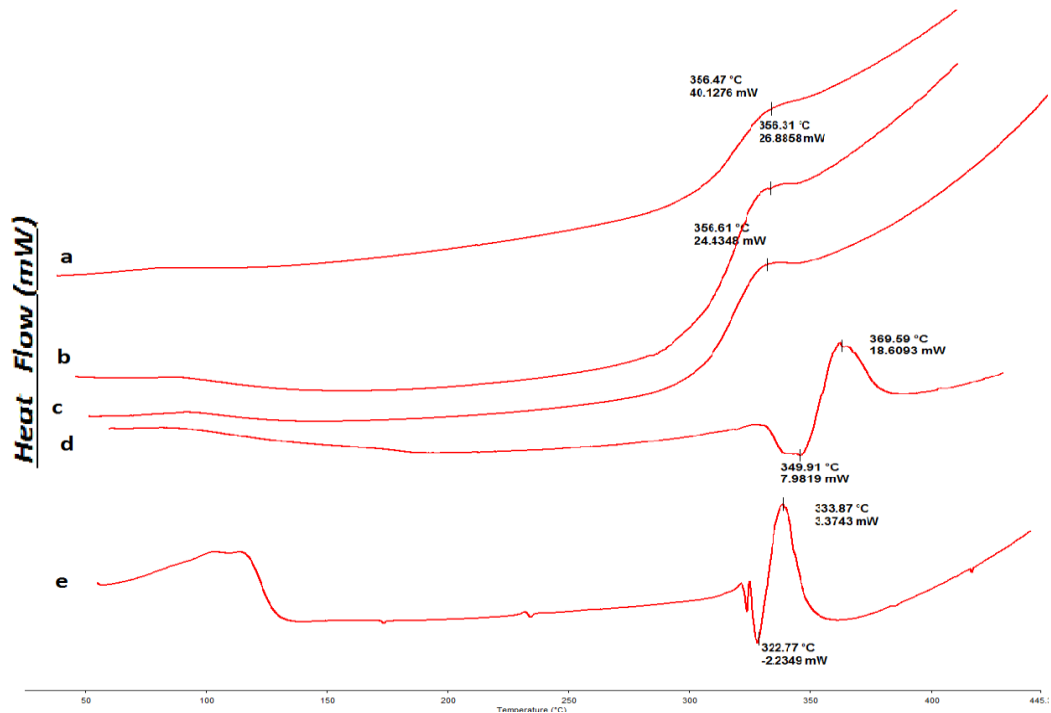
Şekil 3.15 Tüm TGA grafiklerinin bir arada olduğu termogram

Anilin ve siklohegzilamine maruz kalmış kumaşı 365 °C sıcaklıkta karşılaştırdığımızda siklohegzilaminli kumaşın daha iyi kompleks yaptığını anlayabiliriz. Çünkü anilinle kompleks yapmış kumaşta bu sıcaklıkta % 2'lik daha fazla kayıp görülmektedir. Fakat bu sıcaklıkta termal kararlılıkları değişmemiştir. Bozunmanın tamamlandığı andaki ağırlık kaybına bakıldığında siklohegzilamin ve anilin kokusuna maruz bırakılmış kumaşta siklohegzilaminin siklodekstrin ile daha kararlı bir kompleks yapı oluşturmasından dolayı bozunma anındaki ağırlık kaybı daha fazla olmakta ve daha yükseklerle çıkmaktadır. Siklodekstrin ile kumaş arasında kimyasal bağ olduğundan boş kumaşta 500 °C'de kalan % 0,83 olurken bu değer siklodekstrinli kumaşta 600 °C' de 1,032 olmakta toz β -CD'de ise yok denecek kadar

az olmaktadır, bu da siklodekstrin ile kumaş arasında kompleks oluştuğunun kanıtını ortaya koymaktadır. İşlem görmemiş kumaş daha erken sıcaklıklarda bozunmaya başlamakta 500 °C’de kumaş tamamen kömürleşmektedir. Siklodekstrin eklendiğinde ise kömürleşme verimi daha da azaltmakta kumaş yüzeyine applike olan siklodekstrinler kumaşın kömürleşme verimini azaltmış olmaktadır. Kömürleşme verimine göre açıkça farklılığın 500 °C’de olduğunu söyleyebiliriz. 500 °C’de kompleks yapmış kumaşlar kararlıdır, kompleks kırılabilir ve enerji açığa çıkar. Oluşan kompleksin kırılması için enerji kaybı söz konusu olduğundan anilinli ve siklohegzilaminli kumaşta 365 °C sıcaklıkta enerji kaybının olduğunu ve kompleks yapının kırıldığını söyleyebiliriz.

3.1.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Anilin ve siklohegzilamin buharına maruz bırakılmış β -CD’ li kumaş örneklerinin DSC sonuçlarının grafikleri Şekil 3.16’ da gösterilmiştir.



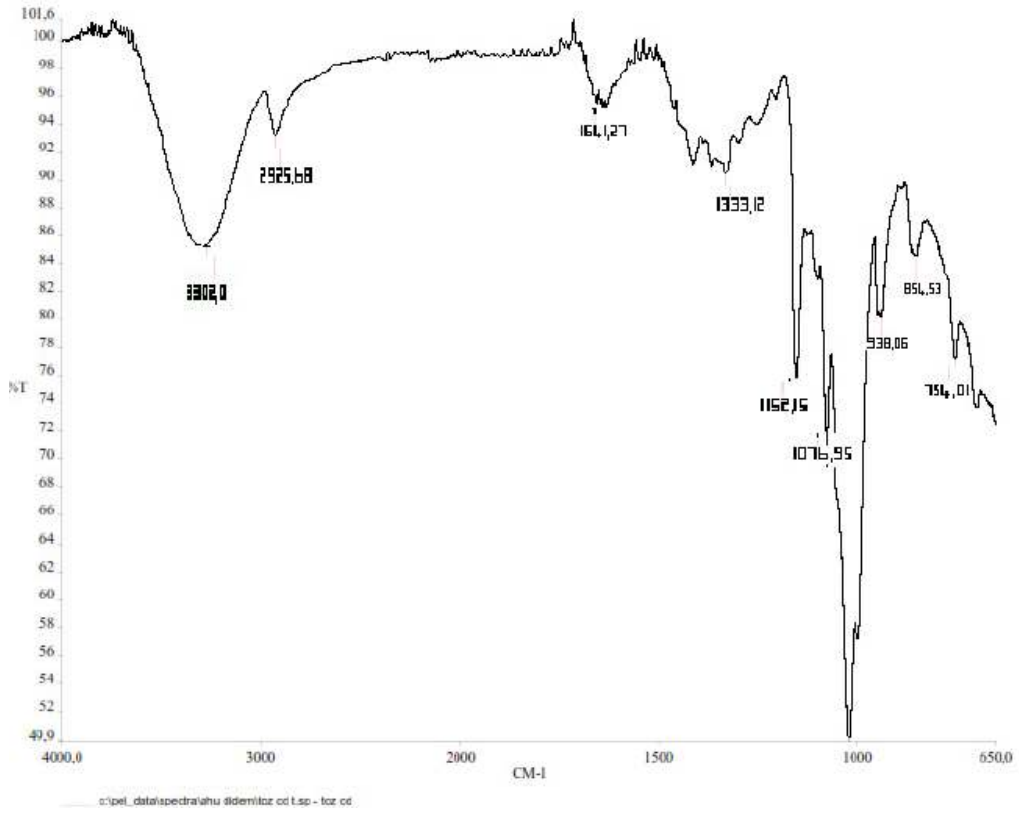
Şekil 3.16 a) Siklohegzilamin buharına maruz bırakılmış kumaş b) Anilin buharına maruz bırakılmış kumaş c) β -CD applike edilmiş kumaş d) İşlem görmemiş kumaş e) Toz β /CD

TGA grafik eğrisinde tüm numunelerin 450 °C sıcaklıkta kömürleşme verimleri aynı olduğundan aynı sıcaklıkta kömürleşme verimliliğine DSC grafiğinde baktığımızda aynı kömürleşme verimlerine farklı ısılarda ulaşabildiklerini söyleyebiliriz. DSC grafiğinde 450 °C 'ye karşılık gelen noktada farklı ısılarda yanma meydana geldiğinden en düşük işlem görmemiş boş kumaşın 15 mW, daha sonra β -CD aplike edilmiş kumaşın 40 mW, aniline maruz bırakılmış kumaşın 45 mW ve son olarak da siklohegzilamine maruz bırakılmış kumaşın 70 mW gibi farklı ısılar alarak aynı kömürleşme verimlerine sahip olduklarını ve kompleks yapı oluşturdıklarını söyleyebiliriz. Toz β -CD nemin açığa çıkması aynı şekilde DSC grafiğinde de 100 °C gözükmemektedir ve endotermik pik göstermektedir. Boş kumaş bozunma sırasında önce egzotermik sonra endotermik bir hareket sergilemektedir.

3.1.6 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

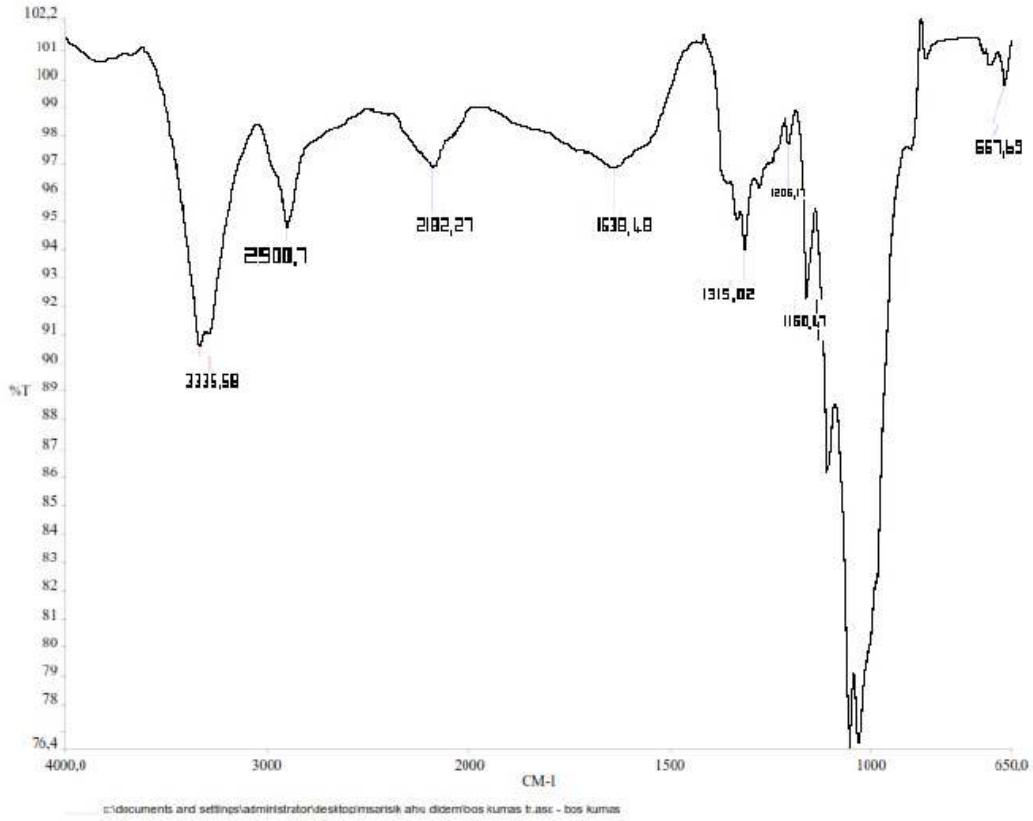
Etken maddelerin kumaş ile hazırlanan örnekleri 4000-400 cm^{-1} dalga boyu arasında spektrumlarına bakılmıştır.

Anilin ve siklohegzilamin ile kompleks yapmış siklodekstrin, işlem görmemiş kumaş, yıkamaya tabi tutulmuş kumaş numunelerinin FTIR spektrumları Şekil 3.17, Şekil 3.18, Şekil 3.19, Şekil 3.20, Şekil 3.21, Şekil 3.22, Şekil 3.23, Şekil 3.24, Şekil 3.25, Şekil 3.26 ve Şekil 3.27' de gösterilmiştir.



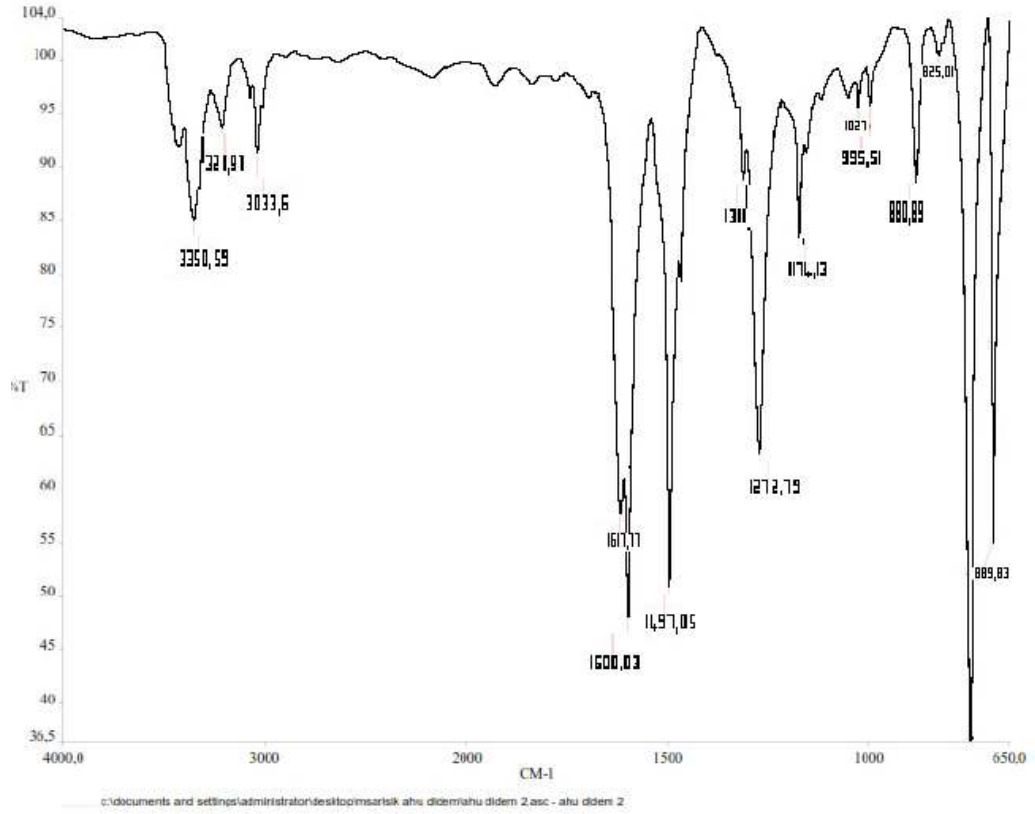
Şekil 3.17 Toz β-CD'e ait FTIR spektrumu

Toz β-CD'e ait FTIR spektrumu incelendiğinde OH gerilme vibrasyonu 3300-3600 cm^{-1} deki karakteristik pikleri görülmektedir. 3300 civarında oluşan pikler OH gruplarından kaynaklanmaktadır. 1000-1260 cm^{-1} de ise C-O gerilme vibrasyonuna ait karakteristik pikler mevcuttur.



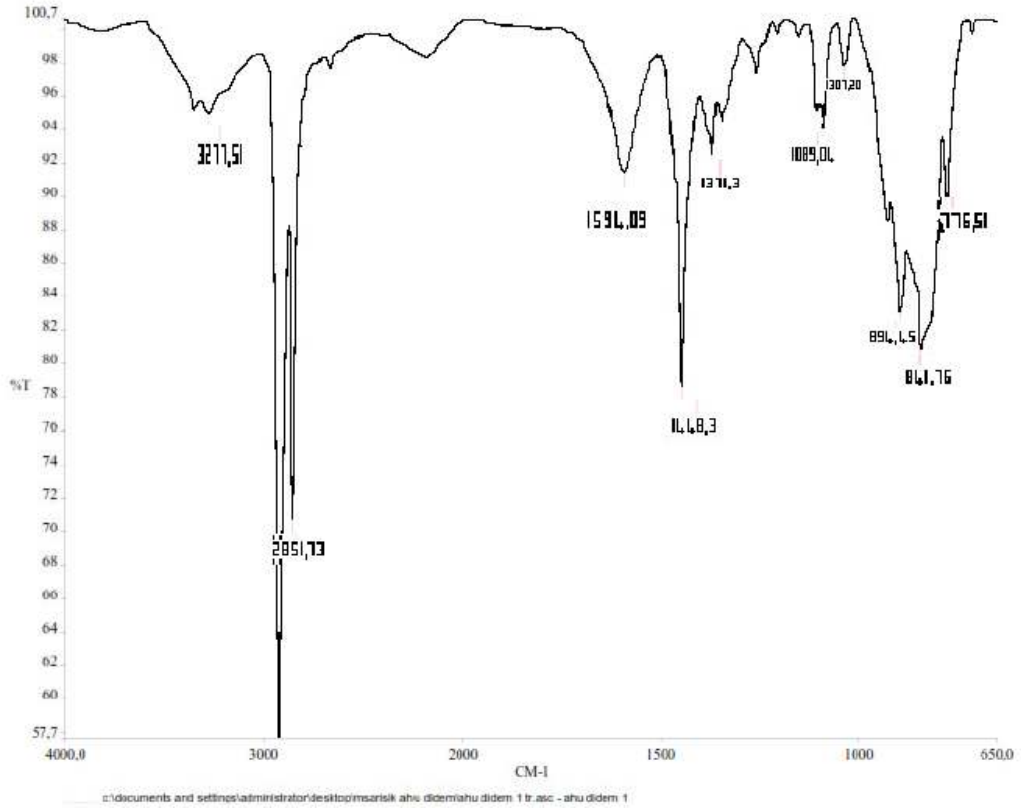
Şekil 3.18 İşlem görmemiş kumaşa ait FTIR spektrumu

İşlem görmemiş kumaşa (pamuklu havlu kumaşa) ait FTIR spektrumları Şekil 3.18’de görülmektedir. Pamuklu kumaş analizinde 3200-3600 cm^{-1} bölgesinde O-H ve C-H gerilmelerinden kaynaklanan bantlar görülmektedir. Spektrumda O-H ve C-H gerilme (3335, 2900, 2182 cm^{-1}), O-H ve C-H bükülme (1638, 1315 cm^{-1}), C-C ve C-O gerilme (1160, 1030 cm^{-1}) bantları görülmektedir. İşlem görmemiş kumaşta en geniş piki O-H gerilmesinden dolayı 3300 cm^{-1} bölgesinde görülmektedir. Selülozun yapısında $-\text{CH}_2-$ (metilen grupları) olmasına rağmen, simetrik ve asimetrik germe modlarına karşılık keskin pikler sivri tepeler olarak belirmemiştir. 1640 cm^{-1} bölgesindeki pikler su moleküllerinin adsorbe edilmesinden kaynaklanmaktadır (Chen, 2002).



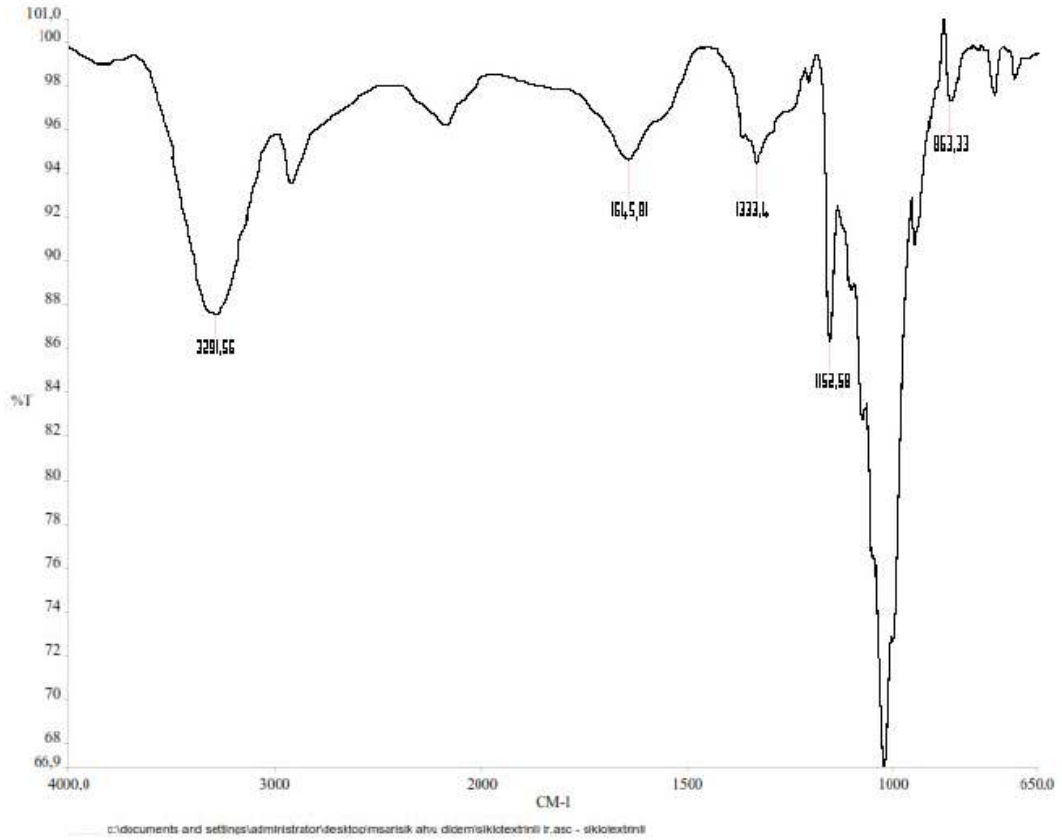
Şekil 3.19 Anilin kimyasalına ait FTIR spektrumu

Anilin kimyasalının FTIR spektrumu Şekil 3.19’ da gösterilmektedir. Sonuçlar literatür verileriyle örtüşmektedir (Tejos, 2004). Literatürde yapılan araştırmalar sonucunda anilin kimyasalına ait (saf halinin) Şekil 3.19’ da verilen sonuçlar ile aynı olduğu gözlemlenmiştir. Pik değerlerine bakıldığında saf halde olan yapısının içinde çok az miktarda su olduğu OH bölgesinde verilen pik değerine bakıldığında anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar laboratuvar şartlarında ortam şartları korunarak yapılmıştır.



Şekil 3.20 Siklohegzilamin kimyasalına ait FTIR spektrumu

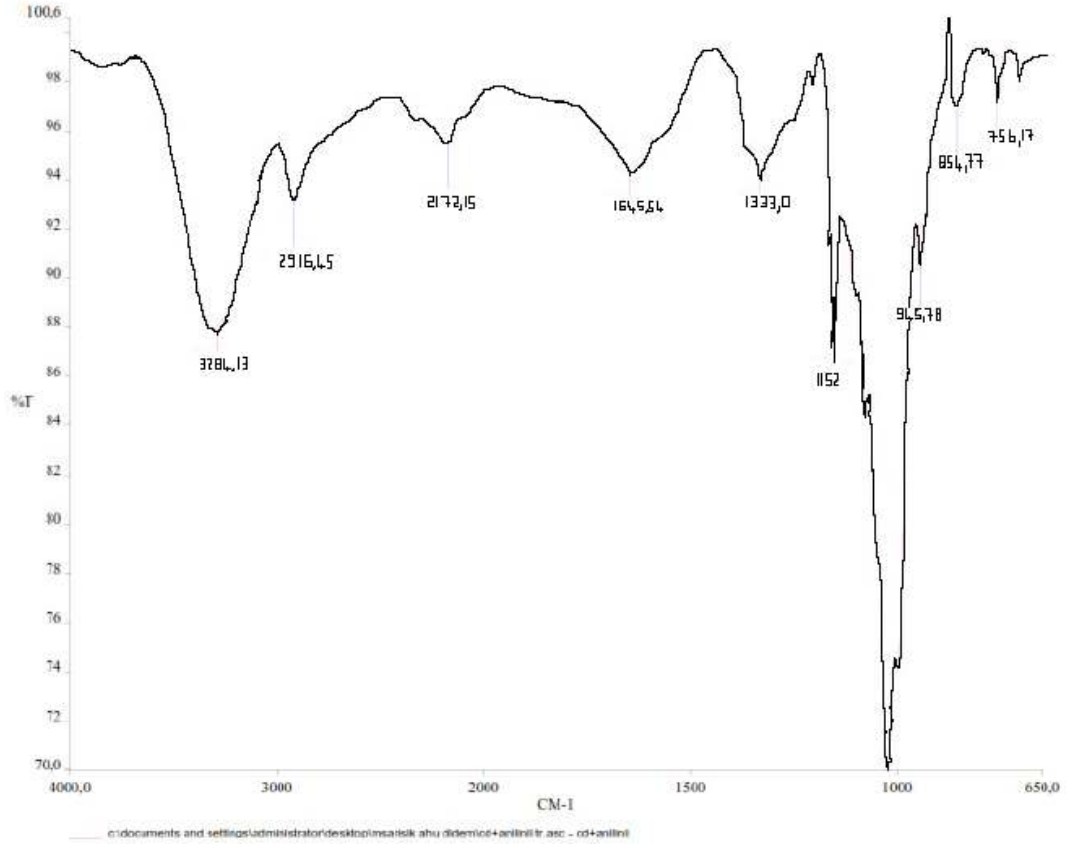
Siklohegzilamin kimyasalının FTIR spektrumu Şekil 3.20’ de gösterilmektedir. Sonuçlar literatür verileriyle örtüşmektedir (Rakottay, 2010). Literatürde yapılan araştırmalar sonucunda siklohegzilamin kimyasalına ait (saf halinin) Şekil 3.20’ de verilen sonuçlar ile aynı olduğu gözlemlenmiştir. Pik değerlerine bakıldığında saf halde olan yapısının içinde çok az miktarda su olduğu OH bölgesinde verilen pik değerine bakıldığında anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar laboratuvar şartlarında ortam şartları korunarak yapılmıştır.



Şekil 3.21 Siklodekstrin aplike edilmiş kumaşın FTIR spektrumu

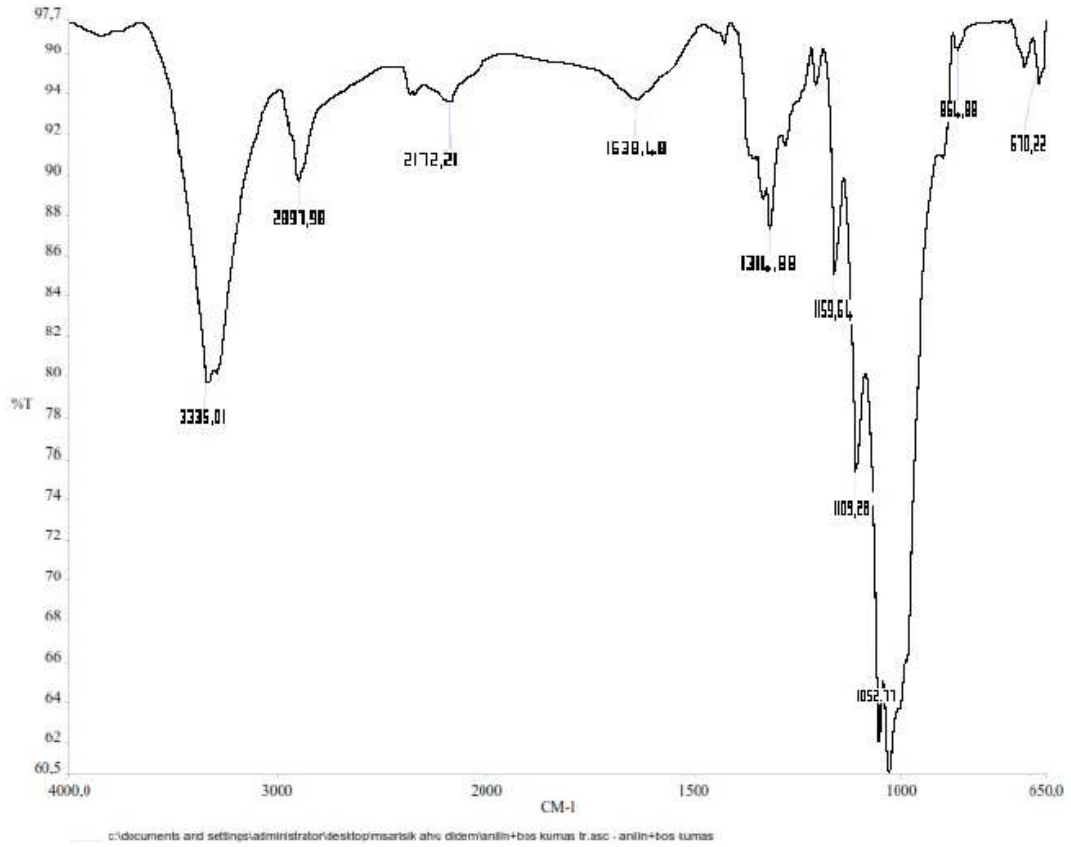
Pamuklu kumaş BTCA ve β -CD ile aplike edildiğinde BTCA, β -CD ve selülozun hidroksil grupları arasında esterleşme meydana gelmektedir (Voncina, 2004).

CD içindeki her glikopranoz ünitesi üç tane serbest OH grubu içermektedir. Bunlar ikincil (C-2, C-3), birincil (C-6) karbon gruplarıdır. FTIR analizi sonuçları göstermektedir ki CD ile işlem görmüş pamuklu kumaşlarda OH gruplarından dolayı 3291 cm^{-1} de absorpsiyon bandı yapmaktadır. β -CD aplike edilmiş kumaşın karakteristik pikleri 3291 cm^{-1} O-H germe ve H bağları, 2923 cm^{-1} C-H germe, 1774 cm^{-1} C=N germe, 1645 cm^{-1} OH bükülme, 1442 cm^{-1} OH deformasyon, 1333 cm^{-1} bükülme, 1152 cm^{-1} COC gerilme bantlarından oluşmaktadır.



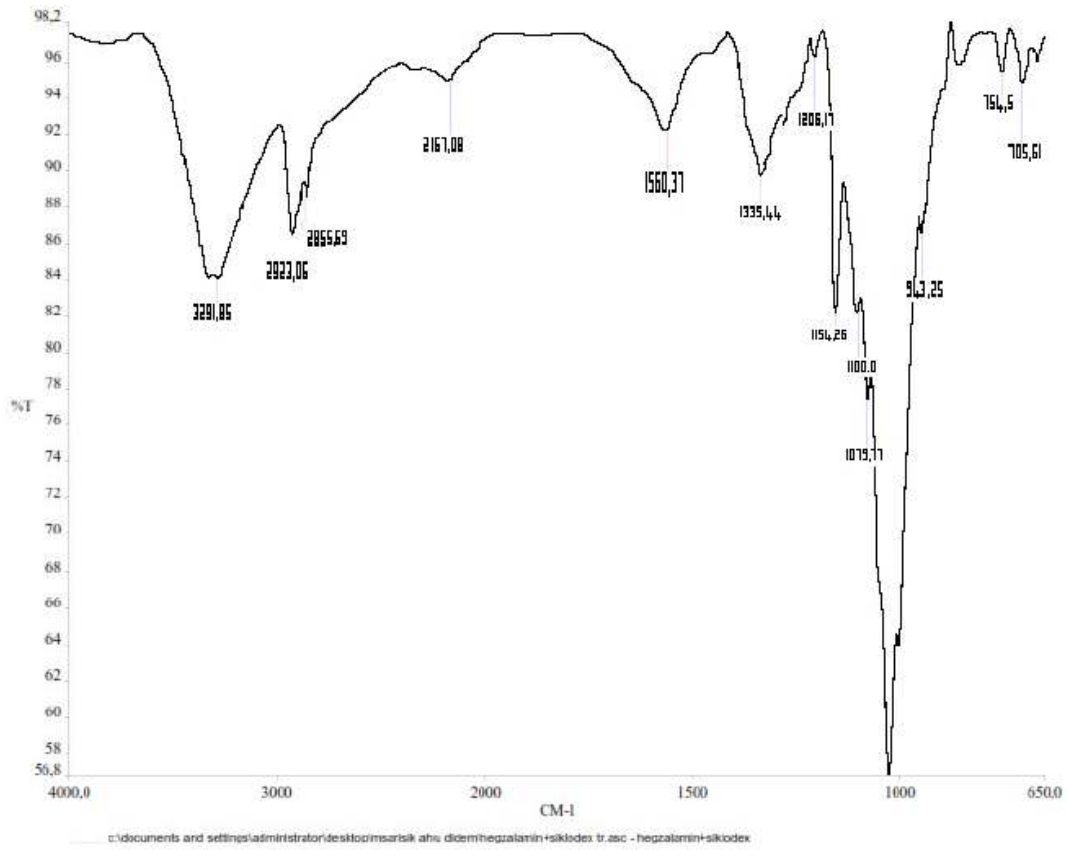
Şekil 3.22 Siklodekstrin aplike edilmiş ve anilin buharına maruz bırakılmış kumaşın FTIR spektrumu

Siklodekstrin aplike edilmiş ve anilin buharına maruz bırakılmış kumaşın FTIR spektrumunda 2916 cm^{-1} bölgesinde CH_2 germesinden dolayı uzun alkil zincirleri oluşmaktadır. Bu bölgede oluşan pik sadece siklodekstrin aplike edilmiş kumaşta 2900 cm^{-1} civarındadır. Anilin kimyasalının buharı β -CD ile moleküller arası hidrojen bağı kurma yapısına sahiptir. Bu kurulan bağ yapısı ile inklüzyon kompleksi oluştuğunu söyleyebiliriz.



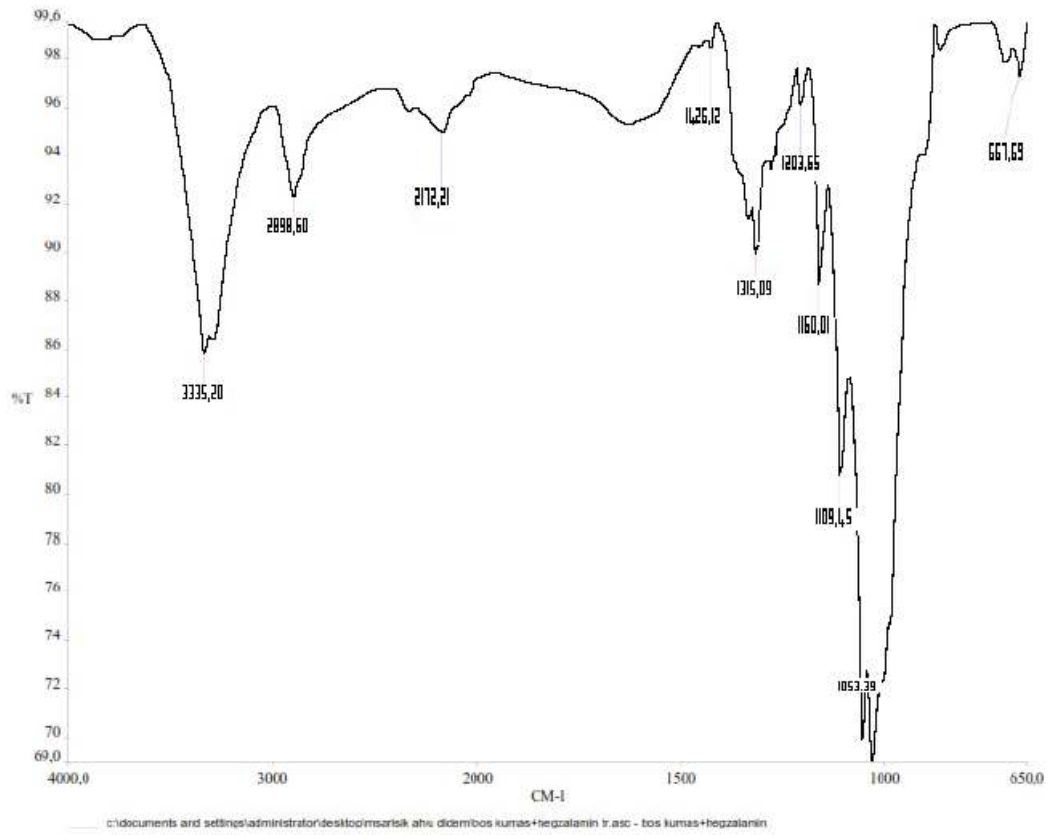
Şekil 3.23 Anilin buharına maruz bırakılmış işlem görmemiş kumaşın FTIR spektrumu

Anilin buharına maruz bırakılmış boş kumaşın (CD aplike edilmemiş) FTIR spektrumuna bakıldığında işlem görmemiş kumaş ile elde edilen pik değerlerinin aynı olduğu görülmektedir. Kumaş üzerinde siklodekstrin olmadan kumaşa kokunun absorbe olmadığını her hangi bir bağ yapmadığını pik değerlerine bakarak söyleyebiliriz.



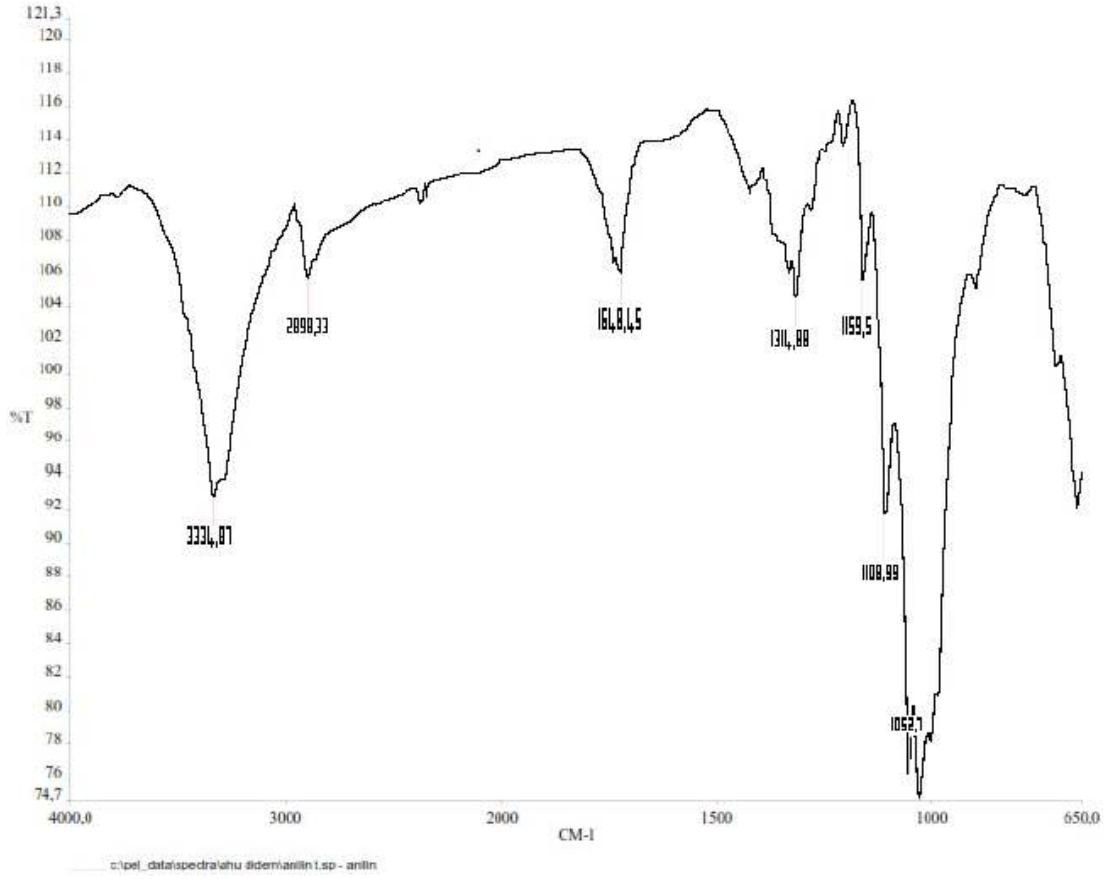
Şekil 3.24 Siklodekstrin aplike edilmiş ve siklohegzilamin buharına maruz bırakılmış kumaşın FTIR spektrumu

Siklodekstrin aplike edilmiş ve siklohegzilamin buharına maruz bırakılmış kumaşın FTIR spektrumuna bakıldığında bazı pik değerlerinin farklılık göstererek kompleks yaptığını görebiliriz. Siklodekstrin aplike edilmiş kumaşa 2900 cm^{-1} civarında olan pik siklohegzilamin buharına maruz bırakıldıktan sonra $2923,06\text{ cm}^{-1}$ olmaktadır. Ayrıca siklodekstrinli kumaşa $1645,81\text{ cm}^{-1}$ olan pik siklohegzilamin buharına maruz bırakıldıktan $1560,37\text{ cm}^{-1}$ olmaktadır.



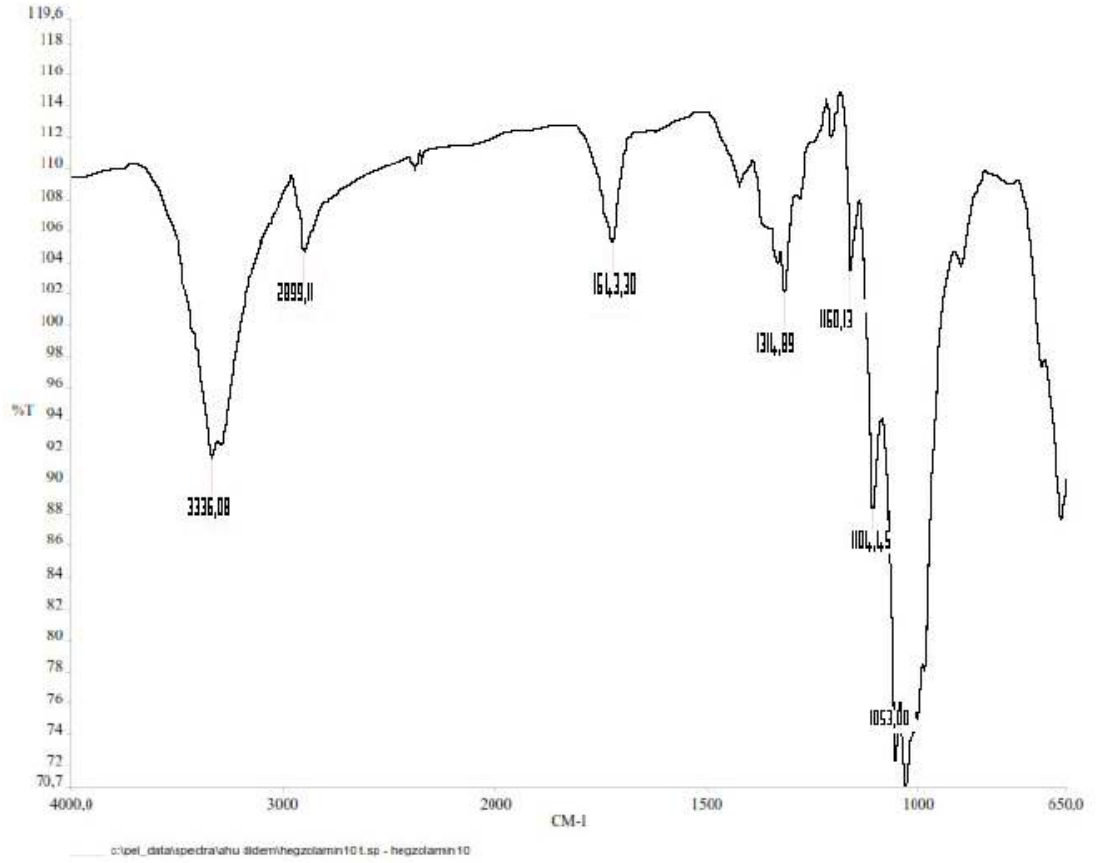
Şekil 3.25 Siklohegzilamin buharına maruz bırakılmış işlem görmemiş kumaşın FTIR spektrumu

Siklohegzilamin buharına maruz bırakılmış boş kumaşın (CD aplike edilmemiş) FTIR spektrumuna bakıldığında işlem görmemiş kumaş ile elde edilen pik değerlerinin aynı olduğu görülmektedir. Üzerinde siklodekstrin bulundurmeyen kumaş üzerine kokuyu hapsedememiştir. Bu şekilde üzerinde siklodekstrin olmadan kokuyu bağ yapacak şekilde tutamamıştır.



Şekil 3.26 Anilin buharına maruz kalmış ve on yıkama yapılmış siklodekstrinli kumaşın FTIR spektrumu

Anilin buharına maruz kalmış ve on yıkama yapılmış siklodekstrin içeren kumaşın FTIR spektrumuna bakıldığında yıkama yapılmadan önceki pik değerlerinin aynı olduğu görülmektedir. Buda kumaş yıkandığında üzerinde siklodekstrin kaldığı ve kalan bu siklodekstrinlerin içlerinin boşaldığı koku kalmadığını göstermektedir. Kumaşın yıkanma şartları TS EN ISO 105 C06 yıkama haslık testi uygulanarak yapılmıştır.



Şekil 3.27 Siklohegzilamin buharına maruz kalmış ve on yıkama yapılmış siklodekstrinli kumaşın FTIR spektrumu

Siklohegzilamin buharına maruz kalmış ve on yıkama yapılmış siklodekstrin içeren kumaşın FTIR spektrumuna bakıldığında yıkama yapılmadan önceki pik değerlerinin aynı olduğu görülmektedir. Kumaşlara uygulanan şartlar aynı şekilde laboratuvar şartlarında yapılmıştır. Yıkama sonrası FTIR analiz sonuçlarına bakıldığında kumaş üzerinde β -CD bulunduğu ve bulunan bu siklodekstrinlerin içlerinin boşaldığı koku kalmadığı görülmektedir.

BÖLÜM DÖRT

SONUÇLAR

Siklodekstrinler kendilerine özgü moleküler yapıları sayesinde uygun maddelerle kompleks oluşturabilmektedir. Bu özellikleri sayesinde çeşitli endüstriyel alanlarda değişik amaçlar için kullanılmaktadır. Bu çalışmada siklodekstrin kullanımı ile kötü kokuların ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. β -CD pamuk lifine tek başına bağ yapma özelliğine sahip olmadığından uygun bir bağlayıcı yardımı ile selüloza bağlandıktan sonra kötü koku olarak seçilen etken madde buharlarına maruz bırakılmıştır. Çalışma kapsamında anilin ve siklohegzilaminin β -CD ile kompleks yapma yeteneğinin yüksek olması nedeniyle etken maddeler olarak seçilmiştir.

Tez kapsamında kötü koku kaynağı olarak anilin ve siklohegzilamin etken maddeleri kullanılmıştır. Anilin ve siklohegzilaminin β -CD ile 1:1 mol ağırlığı oranında inklüzyon kompleksi yapmaları ve komplekslerin % 100 pamuklu havlu kumaş üzerinde oluşmaları sağlanmıştır. Anilin ve siklohegzilamin etken maddelerinin pamuklu kumaş üzerindeki siklodekstrin ile oluşturdukları kompleksler FTIR, GC-MS, TGA ve DSC analizleri ile komplekleşme oluşup oluşmadığı tayin edilmiştir.

Kumaş üzerinde siklodekstrin varlığının analizi ToF-SIMS spektrometresi ile yapılmıştır. Kumaş üzerine aplike olan siklodekstrin miktarının analizi ise UV-spektrofometrede fenolftalein kullanılarak pH 11' de nicel olarak belirlenmiştir. Belirlenen miktardaki siklodekstrin miktarının kumaş üzerine aplike edilen yüzde oranıyla uygunluk sağladığı yapılan hesaplamalarla gösterilmiştir. Kumaşta β -CD içine hapsolan etken maddelerin buharlarının 10 defa yıkanma sonrasındaki durumları GC-MS ve FTIR ile incelenmiştir. β -CD aplike edilen kumaş ve işlem görmemiş kumaşın etken maddelerin buharlarına maruz kalmaları sonucunda β -CD aplike edilen kumaşın kokuları yapısında hapsedtiği ve yıkama sonucunda kumaş üzerinden uzaklaştığı yapılan deneylerle saptanmıştır.

Yapılan deneyler değerlendirildiğinde TGA analizi sonucunda anilin ve siklohegzilaminin kumaş üzerinde β -CD ile inklüzyon kompleksi oluşturduğu siklohegzilaminin β -CD ile daha kuvvetli kompleks yaptığı DSC analizi ile desteklenerek gösterilmiştir. Gaz kromatografi sonuçlarına bakıldığında kullanılan etken maddelerinin siklodekstrin ile kumaş üzerinde inklüzyon kompleks oluşturduğu ve 10 yıkama sonucunda siklodekstrin boşluklarının boşaldığı sonucuna varılmıştır. FTIR analiz sonuçları değerlendirildiğinde pik değerlerindeki kayma miktarları H bağlarındaki ve CH₂ uzun alkil zincirlerindeki pik değerlerindeki farklılık siklohegzilaminin aniline göre daha belirgin kompleks yaptığının sonucunu açıkça göstermektedir.

Kompleks oluşturulması ile ortamda bulunan ve ortama kötü koku yayılmasını sağlayan kimyasalların azaltılması sağlanmakta ve daha rahat çalışma ve soluma ortamı sağlanabilmektedir. Ayrıca kötü kokuların yan etkilerinin bir kısmının ortadan kalkmasında etkili olabilmektedir. Siklodekstrinlerin sanayi ölçekli üretilmesi ve üretilen siklodekstrinlerin tekstil mamüllerine aktarılması rekabet gücü kazanmış tekstil sanayini desteklemektedir.

KAYNAKLAR

- Alp, K., Genceli, A. E., Orhon, D. (2002). *İski Tarafından İşletilen Biyolojik, İleri Biyolojik ya da ön arıtma tesislerinde koku kontrolü uygulamalarına dönük araştırmaların yapılması projesi*, Temmuz, İTÜ geliştirme vakfı.
- Akçakoca, E.P., Atav, R. (2005). Siklodekstrinlerin inklüzyon kompleksleri. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2, 94-99.
- Aman, M. ve Dressnandt, G. (1993). Solving problems with cyclodextrins in cosmetics. *Cosmet Toiletries*, 108 (11), 90-95.
- Agrawal, P.B. ve Warmoeskerken, M.M.C.G. (2011). Permanent fixation of β -Cyclodextrin on cotton surface –An assessment between innovative and established approaches. *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 4090-4097.
- Alexander, G. G., Buschmann, H.J. ve Schollmeyer, E. (2007). Quantification of cyclodextrins fixed onto cellulose fibers. *Textile Research Journal* , 77 (3), 161–164.
- Aldemir, A. (2008). *Polianilinin enzimatik olarak sentezlenmesi ve reaksiyon koşullarının optimize edilmesi*, Van; Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Avcı, A., Dönmez, S. (2010). Siklodekstrinler ve Gıda Endüstrisinde Kullanımları. *Gıda*, 35 (4), 305-312.
- Atay, T. (1995). *Çiklodekstrinlerin etken madde çözünürlüğüne olan etkileri*, Ankara; Gülhane Askeri Tıp Akdemisi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Asma, Ş. (2011). *Aroma terapidde kullanılacak fonksiyonel bir havlu tasarımı*, İzmir; Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Birimoğlu, T. (2005). *Tekstil & Teknik*, Mart, 194-198.

Başaran, N., Hıncal, F. (1990). Çevresel tütün dumanı ve pasif sigara içimi. *FABAD Form. Bil. Der.* 15, 247-248.

Betacyclodextrin, (2005). 20 Kasım 2011, www.betacyclodextrin.com.

Bridges, AB., Scott, NA., McNeill, GP., Pringle, TH., Belch, JJF. (1992). Circadian variation of white blood cell aggregation and free radical indices in men with ischaemic heart disease. *European Heart Journal*, 13, 1632-1636.

Brauer, C., Merlin, M. P. ve Guerandel, T. (2000). Thermal Behaviour of Anhydrous α -, β - and γ -Cyclodextrin at Low Temperature. *Journal Inc. Phenom. Macrocyc. Chem.* 37, 75-82.

Buschmann, H. J. ve Schollmeyer, E. (2002). Applications of cyclodextrins in cosmetic products: A review. *Journal of cosmetic science*, 53, 185-191.

Buschmann, H. J., Denter, U., Knittel, D. ve Schollmeyer, E. (1998). The Use of Cyclodextrins in Textile Processes – An Overview. *Journal Textile Inst.* 89, 554–561.

Bauer, H. H. (1978). *Introduction to Electrochemical Methods*. Instrumental Analiz, 1-11.

Brown, M. E., (1985). *Introduction to Thermal Analysis*. The Netherlands: Kluwer Academic Science.

Bekers, O., Uljtendaal, E. V., Beijnen, J. H., Bult, A., Underberg, W. J. M. (1991). Cyclodextrin in the pharmaceutical field. *Drug Dev. Ind. Pharm.*, 17 (11), 1503-1549.

Cognis, (b.t.).18 Nisan 2010, <http://www.cognis.com.tr>.

Cyclodex, (b.t). 9 haziran 2011.. <http://cyclodex.com>.

Connors, K.A. (1997). The stability of cyclodextrin complexes in solution. *Chem. Rev*, 97, 1325-1357.

Cai, J. G., Li, A. M., Shi, H. Y., Fei, Z. H., Long, C., Zhang, Q. X. (2005). Adsorption Characteristics of Aniline and 4-Methylaniline onto Bifunctional Polymeric Adsorbent Modified by Sulfonic Groups. *J. Hazard. Mater.* 124, 173.

Conover, C. W. S., Twu, Y. S., Yang, Y. A., Bloomfield, L. A. (1989). A time-of-flight mass spectrometer for large molecular clusters produced in supersonic expansions. *Rev.Sci. Instrum.* 60, 1065-1070.

Carswell, T.S. ve Morrill, H. L. (1937). Cyclodextrin and Dicyclohexylamine . *Monsanto Chemical Company*, 29, 1247-1251.

Cramer, F. (1987). *Cyclodextrin and Their Industrial Uses*. Paris, Editions de Sante, 11-18.

Cameron, A. E. ve Eggers, D. F. (1948). An Ion Velocitron. *Rev. Sci. Instrum*, 19, 605-607.

Cramer, F., Saenger, H.-Ch. Spatz, (1967). Inclusion Compounds. XIX. The Formation of Inclusion Compounds of α -Cyclodextrin in Aqueous Solution. Thermodynamics and Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, 89 (1), 14-20.

- Chandezon, F., Huber, B. ve Ristori, C. (1994). A new-regime Wiley-McLaren time-of-flight mass spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.* 65, 3344.
- Chen, R. ve Jakes. K. (2002). Effects of pressing on the infrared spectra of single cotton fibers. *Applied Spectroscopy*, 56, 646-650.
- Çakar, M. B. (2006). *Head- space gaz kromatografik yöntemle biyolojik sıvılarda toluen analizi*. Ankara; Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Çelebi, N. (1987). Siklodekstrinlerin özellikleri hazırlanma yöntemleri ve bileşikleri. *FABAD, j. Pharm. Sci*, 12, 5-15
- Duchene, D. ve Wouessıdjewe, D. (1990). The Current State of β - Cyclodextrin in Pharmaceutics. *Acta Pharm. Technol.*, 36, 1-6.
- Denli, Z.F. (2003). *Siprofloksasin içeren oftalmik çözeltilerin formülasyonunda hidroksipropil- β -siklodekstrin kullanımının değerlendirilmesi*. Ankara; Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Del Valle, E.M.M. (2004). Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochemistry*, 39, 1033-1046.
- Daniels, T. (1975). Thermal Analysis, BIP Chemicals. *J. Am. Chem. Soc*, 97 (18), 5312-5318.
- Duchêne, D. (1991). *New trends in cyclodextrins and derivatives*. Editions de Santé, Paris, France, 58-90.
- Erkan, G. (2008). *Bazı antifungal ajanların miklokapsülasyonu ve tekstil materyallerine aplikasyonu*. İzmir; Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

- Fend, R., Bessant, C., Williams, A. J. ve Woodman, A.C. (2003). Monitoring haemodialysis using electronic nose and chemometrics. *Biosens and Bioelectronics*, 19 (12), 1581-1590.
- Filibeli, A., Büyükkamacı, N., Azize Ayol, A. (2000). *Anaerobik arıtma*. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No:280, ISBN 975-441-154-9.
- Fukuda, N., Higuchi, N., Ohno, M. (1986). Dissolution behavior of prednisolone from solid dispersion systems with cyclodextrins and polyvinylpyrrolidone. *Chem. Pharm. Bull.*, 34 1366-1369.
- Filenko, D., Gotszalk, T., Kazantseva, Z., Rabinovych, O., Koshets, I., Shirshov, Yu., Kalchenko, V. ve Rangelowb, I. W. (2005). Chemical gas sensors based on calixarene-coated discontinuous gold films. *Sensors and Actuators*. 111–112 , 264-270.
- Gürten, A. A., Uçan, S., Özler, M. A., Ayar, A. (2005). Removal of Aniline from Aqueous Solution by PVC-CDAE Ligand-Exchanger. *J. Hazard. Mater.* 120, 81.
- Golding, JF., Brewis, RAL., Gibson, G.J. ve Geddes, DM. (1990). Smoking in respiratory medicine. *London WB Saunders Company*, 445-460.
- Hays, E.E., Richards, P.I. ve Goudsmit, S.A. (1951). Mass measurement with a magnetic time-of-flight mass spectrometer. *Phys. Rev.* 84, 824-829.
- Hukkanen, J. Jacob, P. Benowitz, N.L. (2005). Metabolism and disposition kinetics of nicotine. *Pharmacol Rev*, 57, 79-115.
- Helena, M. ve Marques, C. (2010). A review on cyclodextrin encapsulation of essential oils and volatiles. *Flavour Fragr. J.*, 25, 313-326.

- Hedges, R.A.(1998). Industrial applicaions of cyclodextrins. *Chemical Reviews*, 98, 2035-2044.
- Hong, K. Ve Park, S. (1990a). Melamine resin microcapsules containing fragrant oil: synthesis and characterization. *Materials Chemistry and Physics*, 58 (2), 128-131.
- Immel, S. (1995). Computer Simulation of Chemical and Biological Properties of Saccharides: Sucrose, Fructose, Cyclodextrins and Starch. (P.h.D.Thesis). Institute of Organic Chemistry, Darmstadt University of Technology, Darmstadt, Germany.
- Jozwiakowski, M. J. ve Connors, K. A. (1985). Aqueous solubility behavior of three cyclodextrins. *Carbohydrate Research*, 143, 51-59.
- Kara, H. (2007). *Havada bulunan hidrojen sülfür (H_2S) ve amonyak (NH_3) kirliliğinin biyolojik olarak giderimi*. Konya; Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Kalkan, O. (2001). *Hava Kirliliği*. 22 mayıs 2012.
<http://www.bsm.gov.tr/makale/sayı=20013#03>.
- Karadağ, O. (1998). *Siklodekstrinlerin ilaçlarla oluşturduğu inklüzyon komplekslerinin incelenmesi*. Ankara; Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Kisilak, D., Lajnscek, M., Golob. D., Voncina*, B. (2011). Cosmetotextile as innovation in the production of protective clothing. *Sigurnost*, 53 (2), 103-108.
- Koku kontrolü Yönetmeliği Taslağı ve Yönetmelikle İlgili Klavuzlar*. (2004). 11 Eylül 2010. <http://www.cevreorman.gov.tr/>.

- Lijinsky, W. Eipstein, S.S. (1975). Nitrosamines as enviromental carcinogens. *Nature*, 225, 21-23.
- Lapenna, D., Gionia, SD., Mezzetti, A., Ciofani, G., Consoli, A. (1995). Cigarette smoke, ferritin and lipid peroxidation. *Am J respire Crit Care Med*, 151, 431-435.
- Leppanen, A. Linkkonen-Liya, W. (1982). Analysis of tobacco smokes. *Food Research Laboratory- Studium Espoo*.
- Loftsson, T. ve Brewster, ME. (1996). Pharmaceuatical applications of cyclodextrins Drug solubilization and stabilization. *J. Pharm. Sci*, 85, 1017-1025.
- Lach, J.L., Chin, T.F. (1964). Schardinger dextrin interaction IV: Inhibition of hydrolysis by means of molecular complex formation. *J. Pharm. Sci.*, 53, 924-927.
- Mirvish, S.S., Wallcave. L., Eagen, M. ve Shubik, P. (1972). Ascorbate- Nitrite reaction: Possible Means of Blocking the Formation of Carcinogenic N-Nitroso Compounds. *Science*, 177, 65-68.
- Mirmohseni, A. ve Hassanzadeh, V. (2001). Application of polymer-coated Quartz Crystal Microbalance (KKM) as a sensor for BTEX compounds vapors. *Journal of Applied Polymer Science*, 79 (6), 1062-1066.
- Motwani, M. ve Zatz, J. L. (1997). Applications of Cyclodextrins in Skin Products. *Cosmetics Toiletries*, 112 (7), 39-47.
- Martin Del Vale, E.M. (2004). Cyclodextrins and their uses: a review, Process Biochemistry. *Process Biochemistry*, 39 (9), 1033-1046.

- Mura, P., Faucci, M.T., Parrini, P.L. (1999). Influence of the preparation method on the physicochemical properties of ketoprofen-cyclodextrin binary systems. *Int. J. Pharm.*, 179, 117-128.
- Tejos, M., Buono-Cuore, G.E., Diaz, F.R., Del Vale, M.A. ve Palomares, J. (2004). Direct photodeposition of nanostructures TiO₂ thin films from B-diketonate complexes, and their photocatalytic behaviour. *J. Chil. Chem. Soc.*, 49(4), 297-301.
- The Merc Index, (2006). Elsevier Science, ISBN 091191000X, 1740.
- Nakai, Y., Nakayima, S., Yamamoto, K., Terada, K. ve Konno, T. (1978). Effects of grinding on physical and chemical properties of crystalline medicinals in ground mixtures. *Chem. Pharm. Bull.*, 26 (11), 3419-3425.
- Özmen, A., Ebeoğlu, M.A., Tekce, F., Taşaltın, C. ve Öztürk, Z.Z. (2006). Finding then composition of gas mixtures by a phthalocyanine coated KKM sensor array and an artificial neural network. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 115 (1), 450-454.
- Öztürk, H. (2008). *Sentetik diyabetli nefesindeki aseton miktarının elektronik burun ve yoğunlaştırıcı kullanılarak belirlenmesi*. Kütahya; Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Özdemir, M. Yaşar, Y. (1987). Studies on analytical and health aspects of cigarette smoke. *Doğa Tuj.Eng. and Environ*, 11 (2), 273-278.
- Peila, R., Migliavacca, G., Aimone, F., Feri, A., Scardi, S. (2012). A comparison of analytical methods for the quantification of a reactive β -cyclodextrin fixed onto cotton yarns. *Materials Science and Chemical Engineering Department*, 19 (4), 1097-1105.

- Pearce, T.C. (1997). Computational parallels between the biological olfactory pathway and its analogue 'The Electronic Nose': Part 1, Biological olfaction. *Biosystems*, 41, 43-67.
- Phillips, M., Gleeson, K., Hughes, J. M., Greenberg, J., Catoneo, N. R. ve Baker, L. (1999). Volatile organic compounds in breath as markers of lung cancer: a crosssectional study. *The lancet*, 353, 1897-1898.
- Rakottay, K., Kaszonyi, A., Vajicek, S. (2010). Oxidation of amines over alumina based catalysts. *Applied catalysis A: General*, 378 (1), 33-41.
- Ryabtsev, S.V., Shaposhnick, A.V., Lukin, A.N. ve Domashevskaya, E.P. (1999). Application of semiconductor gas sensors of medical diagnostics. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 59 (1), 26-29.
- Rohrbach, R.P. Zemel, H.(1992). Cyclodextrin films on solid substrats. 5098793 US.
- Rao, P., Suresh, C., Rao, D. N., Kumar, S. U. ve Divakar, S. (1999). Digestion of residual β -cyclodextrin in treated egg using glucoamylase from a mutant strain of *Aspergillus niger* (CFTRI 1105). *Food Chemistry*, 65, 297-301.
- Ravoni, J.L.(1975). *Handbook of the solid waste disposal*. Van Nostrand Reinhold Inc. New York.
- Rohrbach, R.P. (1992). *Cyclodextrin films on solide substrates*. Patent US 5098793.
- Ripoll, C., and Thellier, M.(2002). Appraisal of SIMS applicability to boron studies in plants. *Microscopy Research and Techniques*, 58, 104–110.
- Szejtli, J. ve Davies (Ed.), J.E.D. (1988). Cyclodextrin technology. *Topics in Inclusion Science*, 186-334.

- Szejtli, J. (1998). Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. *Chem. Rev.*, 98, 1743-1753.
- Szejtli, J. (2003). Cyclodextrins in the textile industry. *Starch/Staerke*, 55 (5), 191-196.
- Szejtli, J. (2004). Past, present, and future of cyclodextrin research. *Pure Appl Chem*, 76, 1825-1845.
- Sohn, H., Lim, HB., Lee, YG., Lee, DW., Kim, YT. (1993). Effect of subchronic administration of antioxidants against cigarette smoke exposure in rats. *Arch Toxicol*, 67, 667-673.
- Szejtli, J. (1998). Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. *Chem. Rev*, 98, 1743-1753.
- Saraoglu, H. M. ve Edin, B. (2007). E-nose system for anesthetic dose level detection using artificial neural network. *Journal of Medical Systems*, 31 (6), 475–482.
- Saraoğlu, H. (2008). *Elektronik burun teknolojisi ve uygulama alanları*. Akademik Bilişim, Çanakkale 18 Mart Üniversitesi 30 Ocak-01 Şubat.
- Shimomura, K., Onozawa, H., Komiyama, J. ve Sehata, A. (2003). Lipid detergency as observed by the Quartz Microbalance Method. *Textile Research Journal*, 73 (6), 509-514.
- Skoog, D. A., Holler, F.J., Nieman, T. A. (1998). *Principles of Instrumental Analysis*, (E Kılıç editör). Enstrumental Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık 1. baskı, 366, 768-777.

- Szetli, J. (2004). Past, present and future of cyclodextrin research. *Pure Appl Chem*, 76, 1825-1845.
- Szejtli, J. ve Sente, L. (2004). Cyclodextrins as food ingredients. *Food Sci Technol*, 15, 137-142.
- Sarikaya, Y. (1993). *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- Singh, M., Sharma, R., Banerjee, U.C. (2002). Biotechnological applications of cyclodextrins. *Biotechnology Advances*, 20, 341-359.
- Sente, L. ve Szejtli, J. (2004). Cyclodextrin as food ingredients. *Food Science and Technology*, 15, 137-142.
- Song, L. X., Bai, L., Xu, X.M., He, J. ve Pan S.Z. (2009). Inclusion complexation, encapsulation interaction and inclusion number in cyclodextrin chemistry. *Coord Chem Rev*, 253, 1276-1284.
- Snyder, L.R., Kirkland, J.J., Glajch, J.L. (1997). Practical HPLC Method Development. *John Wiley & Sons, Inc.*, New York.
- Speyer, R. F. (1992). Thermal Analysis: Essential factor in quality control. *Ceramic Industry*, 139, 45-47.
- Şenel, S., Çapan, Y., Hıncal, A. A. (1992). Termal Analiz Yöntemlerinin Farmosötik Alanda Kullanımı, *FABAD. J. Pharm. Sci.*, 17, 45-58.
- Şengöz, G.N., Öztanır, İ. (2010). Siklodekstrinler ve Tekstil Uygulamaları. *The Journal of Textile and Engineer*. 73, 21-27.
- Skintex, (b.t). 2006, <http://www.cognis.com/textiles/pdfs/Skintex-English.pdf>

- Turon, X., Spence, K. ve Rojas, O. J. (2006). Cellulase activity on thin films of cellulose by KKM and SPR. *Forest Biomaterials Science and Engineering College of Natural Resources , NC State University, Raleigh, USA.*
- Tunçbilek, İ. (2005). *GS-MS tekniği kullanılarak doping amacıyla kullanılan hidroksietil nişastanın (HES) idrardan analizi üzerine bir çalışma.* Ankara; Hacettepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Taneri, F. (2004). Bazı mikrobiyal maddelerin siklodekstrin komplekslerinin hazırlanması ve bunların farmasotik formüllasyonlarda kullanımı, (Doktora Tezi), İzmir; Ege Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü.
- Tüzün, C. (1988). *Organik Kimya*, Okan Yayın Dağıtım, Ankara.
- Uyar, T., Hacıoğlu, J., Besenbacher, F. (2009). Electrospun polystyrene fibers containing high temperature stable volatile fragrance/flavor facilitated by cyclodextrin inclusion complexes. *Reactive & Functional Polymers*, 69, 45–50.
- Uyar, T., Havelund, R., Nur, Y., Balan, A., Hacıoğlu, J., Toppare, L., Basenbacher, F. ve Kinshott, P. (2010). Cyclodextrin functionalized poly(methyl methacrylate) (PMMA) electrospun nanofibers for organic vapors waste treatment. *Journal of Membrane Science*, 365, 409-417.
- Uyar, T., Havelund, R., Hacıoğlu, J., Basenbacher, F., Kinshott, P. (2010). Functional electrospun polystyrene nanofibers incorporating α -, β - and γ -cyclodextrins: Comparison of molecular filter performance. *American Chemical Society*, 4 (9), 5121-5130.
- Voncina, B., Majcen Le Marechal A., (2005). Grafting of cotton with β -Cyclodextrin via poly(carboxylic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 96 (4), 1323-1328.

- Yurdakul, A., Özen, İ. (2000). Tekstil terbiyesinde çiklodekstrinlerin kullanımı. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 1-2, 30-33.
- Yurdakul, B. S. (2002). *Siklodekstrinlerin Tekstil Boyama ve Yıkama İşlemlerinde Kullanımı*, İzmir; Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Yıldız, A. Genç, Ö. (1993). “Enstrümental Analiz”, Hacettepe Üniversitesi Yayınları.
- Wang, M. (2001). Nicotine: The masked killer. *Iowa-University Pres*, 1-9.
- Wiley, W. C. ve McLaren, I. H. (1955). Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *Rev. Sci. Instrum.* 26, 1150.
- Worthington, M. S., Brown, M. E., Glass, B. D. (2002). Binary systems of Nifedipine and Various Cyclodextrins in The Solid State Thermal, FTIR, XRD studies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry and Calorimetry*, 68, 631-646.
- Zeidler, G. (1995). Removal of cholesterol from egg yolk by the adhering metod. *World Poultry-Misset*, 11 (6), 37.
- Zhang, M. Q. ve Rees, D. (1999). A review of recent applications of cyclodextrins for drug discovery. *Expert Opinion Therapeutic Patents*, 9 (2), 1697-1717.
- Wuppertal University- Wacker (2010). Cyclodextrin.http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/disido_cy/cyen/index_en.html.

EKLER

EK 1- ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Gaz kromatografi cihazının bölümleri	11
Şekil 1.2 Siklodekstrinlerin moleküler yapıları	17
Şekil 1.3 Siklodekstrinlerin üç boyutlu yapısı	18
Şekil 1.4 α , β , γ siklodekstrinlerin moleküler boyutları.....	18
Şekil 1.5 Siklodekstrinlerin sudaki çözünürlüğü	21
Şekil 1.6 Siklodekstrin-toluen arasında gerçekleşen inklüzyon kompleksi oluşumunun şematik gösterimi	25
Şekil 1.7 Kompleks stokiometri oranları	27
Şekil 1.8 1:1, 1:2 ve 2:1 molar oranlarındaki kompleks konfigürasyonları.....	30
Şekil 1.9 Faz-çözünürlük grafiği.....	33
Şekil 1.10 Lineer ToF-SIMS.....	44
Şekil 1.11 İkincil iyon kütle spektrometrisi	44
Şekil 1.12 β -siklodekstrinin kumaş yüzeyine bağlanması	45
Şekil 1.13 β -siklodekstrinin pamuklu kumaş yüzeyine bağlanması	45
Şekil 1.14 Polikarboksilik asit ve siklodekstrin arasındaki reaksiyon	46
Şekil 1.15 a) Selülozik lif üzerine MCT- β -CD' nin yerleşmesi b) Tekstil yüzeyi üzerine yerleşen ev sahibi misafir inklüzyon kompleksi	46
Şekil 1.16 (a) hidrofobik grup içeren (b) reaktif grup içeren siklodekstrin türevleri polimer yüzeyine fiksajının şematik gösterimi.....	49
Şekil 1.17 Monoklortriazin- β -siklodekstrinin moleküler yapısı	50
Şekil 1.18 MCT- β -CD' nin tekstil mamülüne aplikasyonu	51
Şekil 2.1 Anilin'in kimyasal formülü.....	59
Şekil 2.2 Siklohegzilamin' nin molekül yapısı	61
Şekil 2.3 n-bütülamın ve siklohegzilaminin siklodekstrin içindeki boşluğa yerleşimi	61
Şekil 2.4 Ürünlerin hazırlanmasında kullanılan yöntem.....	63

Şekil 2.5 Deneyde kullanılan cam desikatör	64
Şekil 3.1 Pozitif iyon statik ToF-SIMS spektra β -CD/pamuklu kumaş örneği kütle aralığı 1100- 1800 aralığındaki siklodekstrin piki	67
Şekil 3.2 İşlem görmemiş kumaşın pozitif iyon statik ToF-SIMS analizi	68
Şekil 3.3 β -CD ve fenolftalein arasındaki hidrojen bağlarının şematik diyagramı (Wacker 2010)	69
Şekil 3.4 İşlem görmemiş boş kumaşa ait GC-MS kromatogramı	73
Şekil 3.5 β -CD applike edilmiş kumaşın GC-MS kromatogramı	73
Şekil 3.6 β -CD applike edilmiş anilin buharına maruz bırakılmış kumaşın GC-MS Kromatogramı	74
Şekil 3.7 β -CD applike edilmiş siklohegzilamin buharına maruz bırakılmış kumaşın GC-MS kromatogramı	74
Şekil 3.8 Anilin buharına maruz kalmış ve 10 yıkama yapılmış kumaşın GC-MS kromatogramı	75
Şekil 3.9 Siklohegzilamin buharına maruz kalmış ve 10 yıkama yapılmış kumaşın GC-MS kromatogramı	75
Şekil 3.10 İşlem görmemiş kumaşa ait TGA termogramı	76
Şekil 3.11 β -CD applike edilmiş pamuklu kumaşa ait TGA termogramı	77
Şekil 3.12 β -CD applike edilmiş pamuklu kumaş- anilin' e ait TGA termogramı	78
Şekil 3.13 β -CD applike edilmiş pamuklu kumaş- siklohegzilamin' e ait TGA termogramı	79
Şekil 3.14 Toz β -CD'e ait TGA termogramı	79
Şekil 3.15 Tüm TGA grafiklerinin bir arada olduğu termogramı	80
Şekil 3.16 a) Siklohegzilamin buharına maruz bırakılmış kumaş b) Anilin buharına maruz bırakılmış kumaş c) β -CD applike edilmiş kumaş d) İşlem görmemiş kumaş e) Toz β /CD	81
Şekil 3.17 Toz β -CD'e ait FTIR spektrumu	83
Şekil 3.18 İşlem görmemiş kumaşa ait FTIR spektrumu	84
Şekil 3.19 Anilin kimyasalına ait FTIR spektrumu	85
Şekil 3.20 Siklohegzilamin kimyasalına ait FTIR spektrumu	86
Şekil 3.21 Siklodekstrin applike edilmiş kumaşın FTIR spektrumu	87

Şekil 3.22 Siklodekstrin aplike edilmiş ve anilin buharına maruz bırakılmış kumaşın FTIR spektrumu.....	88
Şekil 3.23 Anilin buharına maruz bırakılmış işlem görmemiş kumaşın FTIR spektrumu	89
Şekil 3.24 Siklodekstrin aplike edilmiş ve siklohegzilamin buharına maruz bırakılmış kumaşın FTIR spektrumu	90
Şekil 3.25 Siklohegzilamin buharına maruz bırakılmış işlem görmemiş kumaşın FTIR spektrumu.....	91
Şekil 3.26 Anilin buharına maruz kalmış ve on yıkama yapılmış siklodekstrinli kumaşın FTIR spektrumu.....	92
Şekil 3.27 Siklohegzilamin buharına maruz kalmış ve on yıkama yapılmış siklodekstrinli kumaşın FTIR spektrumu.....	93

EK 2- TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1 Siklodekstrinin fiziksel özellikleri	16
Tablo 1.2 Siklodekstrinlerin molekül yapıları ve adlandırılmaları.....	19
Tablo 1.3 Siklodekstrinlerin değişik çözüenlerdeki çözünürlükleri	22
Tablo 1.4 Siklodekstrinlerin farklı lif yüzeylerine bağlanma şekilleri	48
Tablo 2.1 Kullanılan kimyasal maddeler	57
Tablo 2.2 Kullanılan cihazlar	57
Tablo 2.3 Kullanılan kumaş özellikleri	58
Tablo 2.4 Anilinin fiziksel özellikleri	60
Tablo 2.5 Siklohegzilamin'nin fiziksel özellikleri	62
Tablo 3.1 İyon ve pik değerleri tabloda gösterilmektedir (Uyar, 2010)	68
Tablo 3.2 Fenolftalein çözeltisi için dalga boylarına bağlı absorbands ve konsantrasyon değerleri.....	70
Tablo 3.3 554 nm boyundaki fenolftalein çözeltisinin konsantrasyona bağlı absorbands grafiği.....	70
Tablo 3.4 β -CD emdirilmiş kumaşlar için 554 nm' deki absorbsiyon dalga boyları	70
Tablo 3.5 β -CD emdirilmiş 10 yıkama yapılmış kumaşlar için 554 nm'deki absorbsiyon dalga boyları	71
Tablo 3.6 Emdirme ve yıkama yapılmış kumaşlardaki β -CD miktarları	71
Tablo 3.7 GC-MS analizi sonucunda kumaşta görülen kimyasalların % oranları	72

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi	DSC
Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi	FTIR
Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi	GS-MS
Termogravimetrik Analiz	TGA
Uçuş Zamanlı-İkincil İyon Kütle Spektrometresi	ToF-SIMS
Ultraviyole Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopisi	UV-Vis
Beta-Siklodekstrin (β -CD)	CD

.